

UNIVERSIDAD DE CUENCA



**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA**

**FORMULACIÓN DE UN CONGLOMERANTE ALTERNATIVO CON
CEMENTOS QUE POSEEN UN ALTO CONTENIDO DE CENIZA
VOLANTE.**

TESIS PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE INGENIERO QUÍMICO

AUTOR:

LEONARDO DAVID MENDEZ LOJA

C.I.: 0105308720

CO – DIRECTOR:

ING. MARLÓN ANTONIO ESPINOZA FAJARDO

C.I.: 0704768126

DIRECTOR:

DR. CHRISTIAN AMÉRICO CRUZAT CONTRERAS

C.I.: 0107985681

CUENCA – ECUADOR

JUNIO - 2018



RESUMEN

La presente investigación propone el estudio y la elaboración de un conglomerado en donde se utilice cal apagada como elemento adicional dentro del Cemento Pórtland con alto contenido de ceniza volante y observar cómo influye dicho aporte en las propiedades mecánicas y químicas del material.

El proyecto de investigación se dividió en cinco etapas, las mismas que se desarrollaron en el laboratorio de calidad de cemento del grupo industrial Graiman – cemento Atenas. En la primera fase se realizó el secado (proceso por vía seca) y la caracterización de la materia prima (clínker, caliza, yeso, ceniza volante e hidróxido de calcio) mediante difracción de rayos X y fluorescencia de rayos X, para de esta manera determinar la calidad de la materia prima a utilizarse. En la segunda etapa se determinó las diferentes relaciones hidróxido de calcio/ceniza volante y se desarrolló la molienda de las materias primas, con las siguientes consideraciones: molienda del OPC (clínker, caliza y yeso), ceniza volante e hidróxido calcio por separado y otra molienda en conjunto, considerando relaciones masa/masa que permitan reducir el uso actual del clínker dentro de la elaboración del cemento. Para la tercera etapa se realizó el control de calidad de las mezclas realizadas para la obtención del nuevo conglomerante. Se tomó como parámetro fundamental la resistencia a la compresión y con la mezcla que proporcionó los mejores resultados se realizó ensayos complementarios en donde se evaluó el tiempo de fraguado, expansión en barras de mortero, expansión en autoclave, contenido de aire y densidad. En la cuarta etapa se utilizó el software estadístico, MINITAB, el mismo que permitió establecer, con los resultados ya obtenidos, la relación más óptima de hidróxido de calcio/ceniza volante. Finalmente, en la quinta etapa del proyecto se utilizó el analizador de datos cristalográficos FULLPROF SUIT, en donde se pudo analizar y cuantificar de manera más detallada la cristalografía de los compuestos formados en estas nuevas adiciones (OPC – CH – CV), principalmente la fase C_3S y de esta manera dejar una base para un estudio más a profundidad de la cristalografía de estos nuevos materiales.

Palabras clave: Cemento Pórtland, cemento mixto, ceniza volante, hidróxido de calcio, OPC.



ABSTRACT

This research proposes the study and elaboration of a conglomerate which use lime as an additional element within the Portland cement with high content of fly ash and observe how this contribution influencing the mechanical properties and chemical material.

The research project was divided into five stages, which were developed in the laboratory of quality of the Graiman industrial group cement - cement Atenas. In the first phase was drying (dry process) and the characterization of the raw material (clinker, limestone, gypsum, ash and calcium hydroxide) by x-ray fluorescence and diffraction x-ray, for in this way determine the quality of the raw material to be used. In the second stage was determined relations ash/calcium hydroxide and developed grinding of raw materials, with the following considerations: grinding of the OPC (clinker, limestone and gypsum), ash and calcium hydroxide separately and other grinding together, whereas mass/mass relations that will reduce the current use of the clinker in cement making. For the third stage was the quality control of the mixtures made to obtain the new binder. Was taken as the fundamental parameter resistance to compression and with the mix that I provide best results was carried out additional trials evaluated the setting time, expansion into bars of mortar, expansion in autoclave, density and air content.

Statistical software, MINITAB, which allowed to establish, with the results already obtained, the most optimal ratio of fly ash/calcium hydroxide was used in the fourth stage. Finally, the fifth phase of the project was used in Crystallographic Data Analyzer FULLPROF SUIT where you could analyze and quantify in more detail the crystallography of compounds formed in these new additions (OPC - CH - CV), mainly the C_3S phase and thus allow a base to study more in depth of the crystallography of these new materials.

Keywords: Portland Cement, mixed cement, fly ash, calcium hydroxide, OPC.



ÍNDICE

RESUMEN	2
ABSTRACT.....	3
LISTA DE TABLAS.....	5
LISTA DE GRAFICAS	6
LISTA DE ILUSTRACIONES.....	7
CLÁUSULA DE DERECHOS DEL AUTOR.....	9
CLÁUSULA DE PROPIEDAD INTELECTUAL	10
1 INTRODUCCION	13
1.1 CONGLOMERANTE Y EL CEMENTO	15
1.2 MATERIAS PRIMAS UTILIZADAS EN LA ELABORACIÓN DEL CEMENTO	20
1.3 INFLUENCIA DEL TAMAÑO DE PARTICULA EN LAS PROPIEDADES DEL CEMENTO	25
1.4 SISTEMA BINARIO. CEMENTO PORTLAND – CENIZA VOLANTE. EFECTOS EN EL HORMIGON	26
1.5 SISTEMAS TERNARIOS. CEMENTO PORTLAND – CENIZA VOLANTE – HIDROXIDO DE CALCIO.....	28
2 OBJETIVOS.....	33
2.1 OBJETIVO GENERAL.....	33
2.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS	33
3 PARTE EXPERIMENTAL	34
3.1 MATERIALES Y EQUIPOS	34
3.2 METODOLOGIA.....	34
4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	48
4.1 CARACTERIZACIÓN QUÍMICA Y MINERALÓGICA DE LA MATERIA PRIMA Y DEL NUEVO CONGLOMERANTE	48



4.2	EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO FÍSICO (RELLENO) Y QUÍMICO (PUZOLÁNICO) DEL HIDRÓXIDO DE CALCIO RESPECTO A SISTEMAS DE CEMENTO PORTLAND PURO Y CEMENTO PORTLAND CON ALTO CONTENIDO DE CENIZA VOLANTE, CON RELACIONES CH/CV A1, A2, A3 Y A4.....	53
4.3	EVALUACIÓN DEL SISTEMA DE MOLIENDA SEPARADA Y CONJUNTA DE CAL Y CENIZA VOLANTE, RESPECTO A SISTEMAS DE CEMENTO PORTLAND PURO Y CEMENTO PORTLAND PUZOLANICO.....	54
4.4	ESTUDIO DE LAS PRESTACIONES QUE PUEDEN OFRECER LOS SISTEMAS OPC – CV/CH A1 VARIANDO LA RELACIÓN AGUA/CONGLOMERANTE.....	55
4.5	ENSAYOS COMPLEMENTARIOS REALIZADOS AL NUEVO CONGLOMERANTE: TIEMPO DE FRAGUADO, CONTENIDO DE AIRE, EXPANSIÓN EN AUTOCLAVE Y BARRAS DE MORTERO Y DENSIDAD.....	57
4.6	ANÁLISIS DE LA VIABILIDAD ECONÓMICA.....	63
4.7	OPTIMIZACIÓN DEL NUEVO CONGLOMERANTE MEDIANTE EL USO DE MINITAB.....	64
4.8	REFINAMIENTO DE LA FASE C ₃ S DEL NUEVO CONGLOMERANTE MEDIANTE EL USO DE FULLPROF.....	68
4	CONCLUSIONES	70
5	RECOMENDACIONES	73
6	BIBLIOGRAFIA	74

LISTA DE TABLAS

TABLA 1: CLASIFICACIÓN DEL CEMENTO PÓRTLAND SEGÚN LA NORMA INEN 152.....	16
TABLA 2: COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL CLÍNKER (% MASA).....	22
TABLA 3: REQUISITOS QUÍMICOS PARA CENIZAS VOLANTES.....	24
TABLA 4: REQUISITOS FÍSICOS Y MÉTODOS DE ENSAYO.....	42
TABLA 5: COMPOSICIÓN MINERALÓGICA PROMEDIO DEL CLÍNKER USADO EN LA ELABORACIÓN DEL NUEVO CONGLOMERANTE.....	48



TABLA 6: COMPOSICIÓN MINERALÓGICA PROMEDIO DEL YESO, CENIZA VOLANTE, CALIZA Y CAL USADOS EN LA ELABORACIÓN DEL NUEVO CONGLOMERANTE.....	49
TABLA 7: DETERMINACIÓN DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA PROMEDIO (ÓXIDOS) DE LAS MATERIAS PRIMAS POR FRX.....	50
TABLA 8: MEDICIÓN DE HUMEDAD INICIAL Y FINAL DE LAS MATERIAS PRIMAS Y EL NUEVO CONGLOMERANTE.....	51
TABLA 9: DETERMINACIÓN DE LA FINURA DE LAS MP Y LAS DIFERENTES RELACIONES CH/CV.	52
TABLA 10: RELACIÓN AGUA/CEMENTO (W/C) PARA CADA UNA DE LOS SISTEMAS.	56
TABLA 11: COMPOSICIÓN MINERALÓGICA PROMEDIO DEL NUEVO CONGLOMERANTE.....	58
TABLA 12: DETERMINACIÓN DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA PROMEDIO (ÓXIDOS) DE LA RELACIÓN CH/CV A1 Y EL NUEVO CONGLOMERANTE.	58
TABLA 13: BALANCE DE COSTOS PARA LA PRODUCCIÓN DEL CEMENTO ACTUAL Y DEL NUEVO CONGLOMERANTE.....	63
TABLA 14: DATOS USADOS PARA EL ANÁLISIS DE SUPERFICIE DE RESPUESTA.	66
TABLA 15: REGRESIÓN DE SUPERFICIE DE RESPUESTA PARA RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN: R VS. OPC. CH. CV. FUNCIÓN CH	66
TABLA 16: REGRESIÓN DE SUPERFICIE DE RESPUESTA PARA RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN: R VS. OPC. CH. CV. FUNCIÓN CV	67

LISTA DE GRAFICAS

GRÁFICA 1: EVALUACIÓN DE LAS RESISTENCIAS DE LAS DIFERENTES RELACIONES CH/CV.	53
GRÁFICA 2: EVALUACIÓN DE RESISTENCIAS DEL SISTEMA CH/CV A1 POR MOLIENDA SEPARADA Y MOLIENDA CONJUNTA.....	55
GRÁFICA 3: EVALUACIÓN DE LAS RESISTENCIAS DE LA RELACIÓN CH/CV A1 AL MODIFICAR LA RELACIÓN W/C.....	56
GRÁFICA 4: EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA. COMPARACIÓN DE UN PATRÓN PUZOLANICO VS UN PATRÓN CH/CV A1.....	57
GRÁFICA 5: INFLUENCIA DEL HIDRÓXIDO DE CALCIO EN EL PRINCIPIO Y FINAL DEL FRAGUADO.....	60
GRÁFICA 6: CONTENIDO DE AIRE. ENSAYOS OPC, OPC-CH/CV.....	60
GRÁFICA 7: ENSAYO DE EXPANSIÓN EN AUTOCLAVE. OPC, OPC-CH/CV.	61
GRÁFICA 8: ENSAYO EXPANSIÓN EN BARRAS DE MORTERO 14 DÍAS. OPC, OPC-CH/CV.	62
GRÁFICA 9: ENSAYO DE DENSIDAD. OPC, OPC - CH/CV.	63



GRÁFICA 10: DIFERENCIA DE COSTOS DE PRODUCCIÓN ENTRE LOS DIFERENTES CONGLOMERANTES..	64
GRÁFICA 11: SUPERFICIE DE RESPUESTA R_3 VS. CH. CL.	65
GRÁFICA 12: SUPERFICIE DE RESPUESTA R_7 VS. CH. CL.	65
GRÁFICA 13: SUPERFICIE DE RESPUESTA R_3 VS. CV. CL.	65
GRÁFICA 14: SUPERFICIE DE RESPUESTA R_7 VS. CV. CL.	65
GRÁFICA 15: SUPERFICIE DE RESPUESTA R_3 VS. CH. CV.	65
GRÁFICA 16: SUPERFICIE DE RESPUESTA R_7 VS. CH. CV.	65
GRÁFICA 17: SUPERFICIE DE RESPUESTA R_3 VS. CH. OPC. MODELO MATEMÁTICO	67
GRÁFICA 18: SUPERFICIE DE RESPUESTA R_7 VS. CH. OPC. MODELO MATEMÁTICO	67
GRAFICA 19: SUPERFICIE DE RESPUESTA R_3 VS. CV. OPC. MODELO MATEMÁTICO	68
GRAFICA 20: SUPERFICIE DE RESPUESTA R_7 VS. CV. OPC. MODELO MATEMÁTICO	68

LISTA DE ILUSTRACIONES

ILUSTRACIÓN 1: DIAGRAMA DE FLUJO PARA LA PRODUCCIÓN DE CEMENTOS MIXTOS.	21
ILUSTRACIÓN 2: (A) MICROESTRUCTURA DE LA PASTA DE CEMENTO PORTLAND HIDRATADA. (B) MICROESTRUCTURA DE LA PASTA DE CEMENTO PORTLAND HIDRATADA CON ADICIÓN DE CENIZAS VOLANTES.	28
ILUSTRACIÓN 3: ESQUEMATIZACIÓN DE LA METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN.	35
ILUSTRACIÓN 4: MOLINO DE ANILLOS. MOLIENDA DE LAS MUESTRAS PARA EL ANÁLISIS POR DRX Y FRX.	36
ILUSTRACIÓN 5: CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X.	36
ILUSTRACIÓN 6: MOLDES DE ALUMINIO PARA PASTILLAS Y ANILLOS PARA MOLIENDA.	37
ILUSTRACIÓN 7: PRENSA MANUAL PARA SELLADO DE PASTILLAS.	37
ILUSTRACIÓN 8: CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA POR FLUORESCENCIA DE RAYOS X (FRX).	37
ILUSTRACIÓN 9: MOLINO DE BOLAS SIN RETORNO. MOLIENDA DEL OPC Y LAS DIFERENTES RELACIONES CH/CV.	38
ILUSTRACIÓN 10: MOLIENDA SEPARADA DE LA RELACIÓN CH/CV - PRESENCIA DE PARTÍCULAS SUELTAS.	40
ILUSTRACIÓN 11: MOLIENDA EN CONJUNTO DE LA RELACIÓN CH/CV - NO HAY PARTÍCULAS SUELTAS.	40



ILUSTRACIÓN 12: EQUIPO PARA EL ANÁLISIS DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA (PSD).....	41
ILUSTRACIÓN 13: EQUIPO PARA EL ENSAYO DE EXPANSIÓN EN AUTOCLAVE.....	43
ILUSTRACIÓN 14: PROBETAS PARA ENSAYOS DE EXPANSIÓN EN AUTOCLAVE Y BARRAS DE MORTERO.	43
ILUSTRACIÓN 15: ENSAYO EXPANSIÓN EN AUTOCLAVE, PROBETAS.....	43
ILUSTRACIÓN 16: MEZCLADORA PARA ENSAYOS DE CALIDAD DEL CEMENTO.	43
ILUSTRACIÓN 17: MESA DE FLUIDEZ PARA ENSAYOS.....	43
ILUSTRACIÓN 18: MOLDES PARA ESPECÍMENES Y MUESTRAS PARA ENSAYOS DE RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN.	43
ILUSTRACIÓN 19: CÁMARA DE CURADO, ESPECÍMENES PARA ENSAYOS.	44
ILUSTRACIÓN 20: EQUIPO PARA ENSAYO A LA COMPRESIÓN.	44
ILUSTRACIÓN 21: DETERMINACIÓN DEL TIEMPO DE FRAGUADO, MÉTODO VICAT.	44
ILUSTRACIÓN 22: DETERMINACIÓN DEL PORCENTAJE DE EXPANSIÓN EN BARRAS DE MORTERO.....	44
ILUSTRACIÓN 23: DETERMINACIÓN DE LA DENSIDAD SEGÚN LA NORMA INEN 156.	44
ILUSTRACIÓN 24: SOFTWARE MINITAB - ANÁLISIS DE DATOS PARA SUPERFICIE DE RESPUESTA.	46
ILUSTRACIÓN 25: DIFRACTOGRAMA PARA EL CLÍNKER - ANÁLISIS MINERALÓGICO.....	48
ILUSTRACIÓN 26: DIFRACTOGRAMA PARA EL YESO - ANÁLISIS MINERALÓGICO.....	49
ILUSTRACIÓN 27: DIFRACTOGRAMA PARA LA PUZOLANA - ANÁLISIS MINERALÓGICO.....	50
ILUSTRACIÓN 28: DIFRACTOGRAMA PARA EL NUEVO CONGLOMERANTE - ANÁLISIS MINERALÓGICO.	58
ILUSTRACIÓN 29: REFINAMIENTO RIETVELD DE LA FASE C_3S , A PARTIR DE LOS DATOS DE LA DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	69




CLÁUSULA DE DERECHOS DEL AUTOR

Cláusula de licencia y autorización para publicación en el Repositorio Institucional

LEONARDO DAVID MENDEZ LOJA con C.I: 0105308720 en calidad de autor y titular de los derechos morales y patrimoniales del trabajo de titulación “FORMULACIÓN DE UN CONGLOMERANTE ALTERNATIVO CON CEMENTOS QUE POSEEN UN ALTO CONTENIDO DE CENIZA VOLANTE”, de conformidad con el Art. 114 del CÓDIGO ORGÁNICO DE LA ECONOMÍA SOCIAL DE LOS CONOCIMIENTOS, CREATIVIDAD E INNOVACIÓN reconozco a favor de la Universidad de Cuenca una licencia gratuita, intransferible y no exclusiva para el uso no comercial de la obra, con fines estrictamente académicos.

Asimismo, autorizo a la Universidad de Cuenca para que realice la publicación de este trabajo de titulación en el repositorio institucional, de conformidad a lo dispuesto en el Art. 144 de la Ley Orgánica de Educación Superior.

Cuenca, 25 de mayo de 2018

Una firma manuscrita en tinta azul, que parece ser 'Leonardo David Méndez Loja', sobre una línea horizontal.

Leonardo David Méndez Loja

C.I: 0105308720



CLÁUSULA DE PROPIEDAD INTELECTUAL

Cláusula de Propiedad Intelectual

LEONARDO DAVID MENDEZ LOJA con C.I: 0105308720, autor del trabajo de titulación “FORMULACIÓN DE UN CONGLOMERANTE ALTERNATIVO CON CEMENTOS QUE POSEEN UN ALTO CONTENIDO DE CENIZA VOLANTE”, certifico que todas las ideas, opiniones y contenidos expuestos en la presente investigación son de exclusiva responsabilidad de su autor.

Cuenca, 25 de mayo de 2018

Leonardo David Méndez Loja

C.I: 0105308720



AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, a Dios por permitirme culminar una etapa más en mi vida.

Al Grupo Industrial Graiman, Planta de producción cemento Atenas, por abrirme sus puertas y por la confianza puesta en mi persona.

A la Ing. Angélica García, al Ing. Marlon Espinoza y a todos sus colaboradores, por los conocimientos, enseñanzas y apoyo brindado para la realización de la investigación.

Al Dr. Christian Cruzat, tutor de mi tesis, por todos sus conocimientos brindados.

A mi madre, Rosa, por haberme brindado toda su dedicación, comprensión y apoyo a lo largo de mi vida.

A toda mi familia por estar ahí y apoyarme a seguir siempre adelante.

A, Selenia, por todos los ánimos y consejos, por su cariño y su forma de ser conmigo, Gracias.

A mis amigos y compañeros, gracias por todo lo vivido, por las risas y los enojos por todo lo disfrutado y aprendido y también por todo aquello que nos queda por vivir.

Finalmente, un agradecimiento muy sincero a todos mis maestros por todas sus enseñanzas a lo largo de estos años.



DEDICATORIA

Este y todos mis logros futuros va dedicado a la persona que ha sacrificado todo por darme siempre lo mejor, a la persona que me enseñó que la vida no es fácil y que para ser alguien se necesita de mucho esfuerzo y dedicación, a la persona que siempre estuvo conmigo y que siempre creyó en mis capacidades para lograr lo que me apasiona, A MI MADRE, ROSA, por ser mi inspiración y la luz que guía mi camino.

Gracias por todo Madre mía.

También va dedicado a mi familia, esas personas que siempre estuvieron ahí, que me apoyaron, me aconsejaron, me guiaron, pero sobre todo creyeron en mí.
Gracias a cada uno de ustedes por el amor y cariño brindado.



1 INTRODUCCION

El elevado consumo energético y los grandes volúmenes de emisiones de gases invernadero en la industria cementera amenaza la sostenibilidad de la producción de este material en los próximos años. El continuo incremento del precio de los combustibles fósiles a corto plazo, el previsible reforzamiento de las políticas impositivas a productos o producciones que contribuyan al calentamiento global (impuestos ecológicos), harán que el incremento de costos de producción llegue a niveles prohibitivos para la industria. Es indispensable entonces establecer estrategias para poder contribuir a resolver este problema a mediano plazo (Garther & Sui, 2017) (Sorrentino, 2011) (Altun, 2018).

Algunas de las medidas principales tomadas para disminuir, o al menos detener el incremento de las emisiones de CO₂ asociadas a la producción de cemento pueden ser clasificadas en dos grandes grupos: a) Las orientadas a aumentar la eficiencia del proceso, disminuyendo el consumo de combustibles, y b) Las orientadas a disminuir el clínker usando adiciones activas o inertes, que son añadidas en fábrica o a la hora de utilizar el cemento (Taher Ahmed, 2014) (Garther & Hirao, 2015).

Para mantener los niveles de consumo energético y emisiones del presente en años futuros, la industria cementera necesita reducir las emisiones en más del 50%. Esto se enfoca netamente en un cambio dentro de la producción y utilización del Cemento Pórtland (OPC), que permita un ajuste a las exigencias medioambientales de la actualidad (Maddalena, Roberts, & Hamilton, 2018). Cualquier solución al problema pasa por la reducción del contenido de clínker puro en los materiales aglomerantes (Altun, 2018).

Entonces, ¿Es posible pensar en elaborar hormigones con menos aglomerante de clínker en el Cemento Pórtland y que superen las propiedades fisicoquímicas de los actuales? Esto sería posible a partir del acertado empleo de aditivos y adiciones, que compartan el protagonismo del Cemento Pórtland en el hormigón. En específico, la utilización de grandes volúmenes de adición activa, combinado con agentes dispersantes de alto poder, es una vía muy atractiva de mejorar el perfil ambiental de los hormigones, ya que permitiría de esta forma se logre una significativa reducción del consumo de cemento



Pórtland en la fabricación de hormigón (Lazaro, Yu, & Brouwers, 2016) (Villaquirán-Caicedo, Mejía, & Sulekar, 2015).

La presente investigación pretende dar una respuesta a este problema, dirigida directamente a la producción de cemento en la empresa Atenas, en donde se plantea el empleo de aglomerante cal apagada – ceniza volante (CH/CV) dentro de la dosificación del mismo, para conseguir una mejora en las características de calidad del cemento actual y a su vez provocar con esto, una disminución considerable de los gases emitidos en la producción del clínker, así como un ahorro económico en la producción del cemento.

Por otra parte, un aspecto importante dentro de la elaboración de estos nuevos conglomerados es encontrar la relación adecuada entre CH/CV, que permita cumplir con el objetivo establecido. Es por ello que en la actualidad se usan programas estadísticos que permiten hallar dicha relación, reduciendo tiempos y costos de investigación experimental. El presente proyecto, además de la parte experimental, establece una relación óptima CH/CV mediante el uso del programa estadístico MINITAB, corroborando los resultados obtenidos experimentalmente y dejando establecido un modelo (superficie de respuesta) que pronostique el comportamiento de esta mezcla con la variación de cada uno de sus componentes.

El estudio cristalográfico es también, parte fundamental dentro del proceso de elaboración de cemento ya que nos permite saber con exactitud como interaccionan cada uno de los componentes que lo conforman, es por ello que, mediante el uso del software FULLPROF SUIT y los archivos obtenidos del Difractograma de Rayos X (DRX) se realizó un estudio de las principales fases cristalográficas formadas por la nueva mezcla y de esta manera se recopiló información estructural importante.



1.1 CONGLOMERANTE Y EL CEMENTO

El termino conglomerante dentro de la construcción, es usado para definir a toda variedad de materiales capaces de adherirse a otros y dar cohesión al conjunto, por efectos de transformaciones químicas que se producen y que originan un nuevo sistema, entre ellos, se encuentra el Cemento Pórtland (Akram, Sharrock, & Mitra, 2018).

En resumen, el proceso de obtención de los conglomerantes consta de un proceso térmico de las mezclas adecuadas de materias primas y posteriormente, de una molienda fina de los materiales resultantes de la cocción con o sin adiciones. (Sanjuán & Chinchón, 2012)

Los conglomerantes se clasifican en dos grupos principales:

- *Conglomerantes aéreos*

Son aquellos que fraguan al adicionarles agua y se endurecen en presencia de aire, pero no son resistentes al agua. Estos conglomerantes necesitan de agentes externos para endurecer, así por ejemplo, la cal necesita de CO_2 (dióxido de carbono) presente en la atmósfera para formar CaCO_3 (carbonato cálcico). (Sanjuán & Chinchón, 2012) (Rivera, 2010).

- *Conglomerantes hidráulicos*

Estos, a diferencia de los conglomerantes aéreos, fraguan con agua y se endurecen tanto al aire como sumergidos en agua, resultando estables en los dos medios. Por fraguado se entiende la trabazón y consistencia iniciales del conglomerante. Una vez fraguado, el material se seguirá endureciendo. (Sanjuán & Chinchón, 2012) (Rivera, 2010).

Para nuestro caso se hará énfasis en el Cemento Pórtland, ya que será la base de nuestro estudio. El Cemento Pórtland es un material inorgánico finamente molido que, amasado con agua, forma una pasta que fragua y endurece por medio de un conjunto de reacciones y procesos de hidratación. Una vez endurecido, conserva su resistencia mecánica y estabilidad incluso bajo agua (Aranda, 2014).

El Cemento Pórtland es producido por la pulverización del clínker (mezcla de diferentes óxidos en cantidades adecuadas). Consiste esencialmente de silicatos cálcicos hidráulicos cristalinos (C_2S y C_3S), aluminatos y ferroaluminatos cálcicos (C_3A y C_4AF) y que usualmente contiene uno o más de los siguientes elementos: agua, sulfato de calcio, hasta 5% de piedra caliza y adiciones de proceso, como el yeso que controla la velocidad de

hidratación de los aluminatos y regula así el tiempo de fraguado (INEN, 2010) (Mohammed & Safiullah, 2018).

TIPOS DE CEMENTOS

La clasificación de los cementos se puede realizar basados en diferentes criterios, de los cuales se considera como los más significativos:

- Las clases o categorías resistentes (resistencias mecánicas, generalmente la resistencia a la compresión).
- Los tipos de cementos según adiciones (Cemento Pórtland, cementos puzolánicos).
- Las propiedades más importantes, basadas en sus módulos (relación entre los porcentajes de la cal y los porcentajes de óxidos que constituyen el cemento. También se puede definir como la relación inversa entre las diferentes fases del clínker del cemento) y que también establecen en que será usado el cemento (Sánchez, 2016).

Con el objeto de establecer las disposiciones técnicas generales que deben satisfacer los cementos, así como regular su recepción, almacenamiento, control de calidad, etc. todos los cementos comercializados en Ecuador deberán cumplir con lo indicado en la “Norma NTE INEN 152 y sus normas anexas”. Esta norma permite asegurar que las obras en cuya construcción se empleen productos que incluyan cemento en su composición, satisfagan los requisitos esenciales exigibles. (Aranda, 2014)

En la tabla 1 se presenta los tipos de cementos según la norma NTE INEN 152 de la cual se destaca el cemento tipo I, el mismo que servirá de referencia para la presente investigación.

Tabla 1: Clasificación del Cemento Pórtland según la norma INEN 152.

Tipo	Descripción
I	Para ser utilizado cuando no se requieren las propiedades especiales especificadas para cualquier otro tipo.
IA	Cemento con incorporador de aire para los mismos usos del Tipo I, donde se desea incorporación de aire.
II	Para uso general, en especial cuando se desea una moderada resistencia a los sulfatos.

IIA	Cemento con incorporador de aire para los mismos usos del Tipo II, donde se desea incorporación de aire.
II(HM)	Para uso general, en especial cuando se desea un moderado calor de hidratación y una moderada resistencia a los sulfatos.
II(HM)A	Cemento con incorporador de aire para los mismos usos del Tipo II(MH), donde se desea incorporación de aire.
III	Para ser utilizado cuando se desea alta resistencia inicial o temprana.
IIIA	Cemento con incorporador de aire para los mismos usos del Tipo III, donde se desea incorporación de aire.
IV	Para ser utilizado cuando se desea bajo calor de hidratación.
V	Para ser utilizado cuando se desea alta resistencia a la acción de los sulfatos.

Fuente: (INEN 152, 2012)

La norma NTE INEN 152 establece los requisitos químicos, físicos y las referencias de las normas para los métodos de ensayo que debe cumplir el cemento. Se establece que las resistencias para el cemento tipo I no deben ser menor a 12 y 19 MP al tercer y séptimo día correspondientemente. El tiempo de inicio de fraguado ha de ser mayor o igual a 45 minutos y menor o igual a 375 minutos. Por su parte, la expansión en autoclave y el contenido de aire ha de ser menor de 0,8% y 12% respectivamente.

PROPIEDADES DEL CEMENTO

Los requisitos para la calidad del cemento están dados por el uso, y los aspectos importantes como la resistencia a la compresión, tiempo de fraguado, densidad, expansión y contenido de aire pueden variar considerablemente, dependiente del producto de pasta, mortero u hormigón fabricado y el método de producción utilizado.

El cumplimiento de las normas mencionadas permite que el cemento sea comercializado y vendido bajo una designación de tipo específica. Para la tarea de fabricar un cemento que cumple con los requisitos de las normas, los fabricantes de cementos disponen de una variedad de materiales, equipos de producción y parámetros del proceso (Garther & Sui, 2017). Cuanto mejor se entienda la relación básica entre dichos factores, de mejor forma se podrá controlar las propiedades, por ejemplo: mantenerlas en un nivel deseado y reducir las variaciones alrededor de ese nivel al mínimo posible. (Aguilar, 2010)

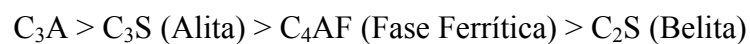


El clinker es considerado como el componente más importante dentro del cemento es por ello que las características del mismo serán las que den las propiedades al cemento debido a los diferentes minerales que se encuentran en sus fases.

Las propiedades más usadas para controlar la calidad del cemento basadas en la composición del clinker son fraguado, desarrollo de resistencia, calor de hidratación, y estabilidad de volumen, todas ellas dependientes de la hidratación del cemento.

Hidratación del Cemento Pórtland

La hidratación del cemento se da, por una secuencia de reacciones químicas entre las diferentes fases que componen el clinker, el yeso y el agua, que conducen en primera estancia al fraguado y después al endurecimiento del material (Bensted & Barnes, 2002) (Yu, Ni, Tang, & Shen, 2018). Se considera a la hidratación como un proceso químico de disolución-precipitación en donde la disolución de compuestos solubles conduce a la formación de una fase acuosa iónica, produciéndose la precipitación de coloides o compuestos hidratados cristalinos, cada una de las fases del Cemento Pórtland tienen una diferente velocidad de reacción (Sanz, Sanchez, & Jiménez, 2006), que se ordenan de la siguiente manera:



Los aluminatos son los más reactivos frente al agua y son los que definen el fraguado, siendo la hidratación del C_4AF (hidratos cúbicos estables) mucho más lenta que la del C_3A (hidratos hexagonales metaestables). (Moragues, 2008) El posterior endurecimiento del material (desarrollo de resistencias) está gobernada por la hidratación de los silicatos que forman un gel rígido denominado C-S-H gel, que por su forma laminar pequeña, presentan una gran superficie específica y otorgan gran resistencia a la pasta de cemento. (Aranda, 2014)

Durante la reacción de hidratación de los silicatos se puede observar la formación de cristales hexagonales de $Ca(OH)_2$ (Portlandita), que por lo general suelen ser de pocas micras y ocupan un volumen no mayor al 20 – 25% de sólidos. Debido a su poca cantidad no contribuyen a la resistencia del material, pero si son importantes para la protección de armaduras, debido a que otorgan un pH alcalino a la pasta endurecida.



Fraguado

De forma general se define al fraguado como el aumento de la rigidez de una pasta o mortero de cemento, que cambia sus propiedades de una masa plástica a un material rígido. Esto debe a tres factores principales: las características del cemento, la temperatura y la relación agua/cemento (w/c) (Mohammed & Safiullah, 2018).

Cuando al cemento se le agrega una cantidad de agua establecida (según la norma), se forma una masa plástica que mantiene sus características durante un tiempo determinado, después del cual la pasta empieza a endurecerse y a ganar resistencia de manera gradual. No hay que confundir fraguado con endurecimiento ya que durante el fraguado la pasta pierde su plasticidad ganando algo de resistencia, mientras que el endurecimiento hace referencia directamente a la ganancia de resistencia de la pasta fraguada. El fraguado siempre tiene un principio y un final, periodo en el que se establece el tiempo en el que la pasta puede ser trabajada. (Sánchez D. , 2001)

Resistencia

Por lo general el cemento está dirigido a la fabricación de morteros y hormigones en donde la propiedad más interesante a evaluar es su resistencia mecánica. Al unir el cemento con áridos (arena normalizada) y mezclarlos con agua forman pastas con una elevada cohesión y adherencia entre sí, que endurecen con el tiempo al disminuir su porosidad, aumentando considerablemente la resistencia del material (Aydin & Arel, 2017). Todas las fases presentes en el cemento pueden contribuir a las resistencias del material, así, el C_3S y C_3A contribuyen al desarrollo de las resistencias iniciales, mientras que las fases C_2S y C_4AF contribuyen al desarrollo de resistencias finales. (Moragues, 2008)

Como se mencionó en la sección de hidratación del cemento, los álcalis por si solos no aportan características de resistencia al material, pero si son combinados con sulfatos, tienen una influencia pronunciada en el desarrollo de resistencias. Un aumento del contenido de álcalis incrementará las resistencias iniciales, pero afectará directamente a las resistencias finales.



Calor de hidratación

El proceso de hidratación del cemento se define como un proceso exotérmico, lo que ocasiona que el hormigón al fraguar y endurecer, aumenten su temperatura. Esto implica un calentamiento de la parte interior de la estructura de hormigón, que puede generar grandes gradientes térmicos ocasionando tensiones mecánicas, que finalmente pueden resultar en la formación de hendiduras, fisuras y grietas. Esto es un problema para estructuras de hormigones macizos y compactos. En este último caso, normalmente se prefiere usar cementos especiales, llamados cementos de bajo calor de hidratación. (Batog & Giergiczny, 2017)

Estabilidad de volumen

Se considera que un material es estable cuando, después de la hidratación, ninguno de sus componentes sufra una expansión perjudicial o destructiva. Los cuatro componentes principales del cemento no pueden generar tensiones locales apreciables dentro del mortero, pero en la mayoría de casos, esto pasa debido a las presiones de cristalización ejercidas por la formación de hidratos. La posible expansión del cemento proviene entonces de tres fuentes ya conocidas: (Rivera, 2010)

- La reacción entre C_3A y el SO_3 formando Etringita.
- La hidratación de CaO .
- La hidratación de magnesia libre (MgO – Periclasa)

Estas reacciones pueden dar lugar a expansiones del mortero lo que ocasiona grietas y a su vez el empeoramiento de la estructura del hormigón con respecto a su resistencia y durabilidad. Estudios realizados demuestran que la retracción (contracción al endurecer) total del material ocurre hasta los 3 meses y no superan el orden 0,02%. (Colombo, Geikera, Justnesb, Lautend, & Weerdta, 2018)

1.2 MATERIAS PRIMAS UTILIZADAS EN LA ELABORACIÓN DEL CEMENTO

Para la fabricación del cemento se puede usar tanto minerales naturales como productos industriales. Los elementos esenciales que entran en esta mezcla, la cal, la sílice, la alúmina y el hierro, se distribuyen abundantemente y ampliamente en la naturaleza, pero raramente se encuentran en las proporciones deseadas en una sola sustancia. Por lo tanto, siempre se elige una mezcla rica en cal, que permitan darle las mejores características de

reacción al cemento (Sorrentino, 2011). A partir de esto se elabora un producto intermedio denominado clínker, el cual se produce al fundir caliza y aluminosilicatos (arcillas) en relaciones conocidas, a una temperatura que va desde los 1400 a 1500 °C. Posterior a esto, el clínker es mezclado y homogeneizado con una proporción conocida de yeso, dando como resultado el conocido “Cemento Pórtland”.

En la actualidad, también se usan algunas adiciones (dosificaciones establecidas por cada empresa), las mismas que consiguen que el cemento adquiera propiedades especiales, generalmente resistencia al ataque por agresivos químicos. Algunas de estas adiciones son: puzolanas naturales, cenizas volantes, piedra caliza molida, etc. La incorporación al cemento de las diferentes adiciones da lugar a los distintos tipos de cemento definidos en las normativas internacionales y nacionales (Mohammed, 2017) (Tostia, Zomeremb, Pels, & Comansa, 2018).

A continuación, se presenta el diagrama de flujo para la elaboración del cemento, en donde se especifica mediante la sección punteada el área sobre la cual se enfocó el estudio.

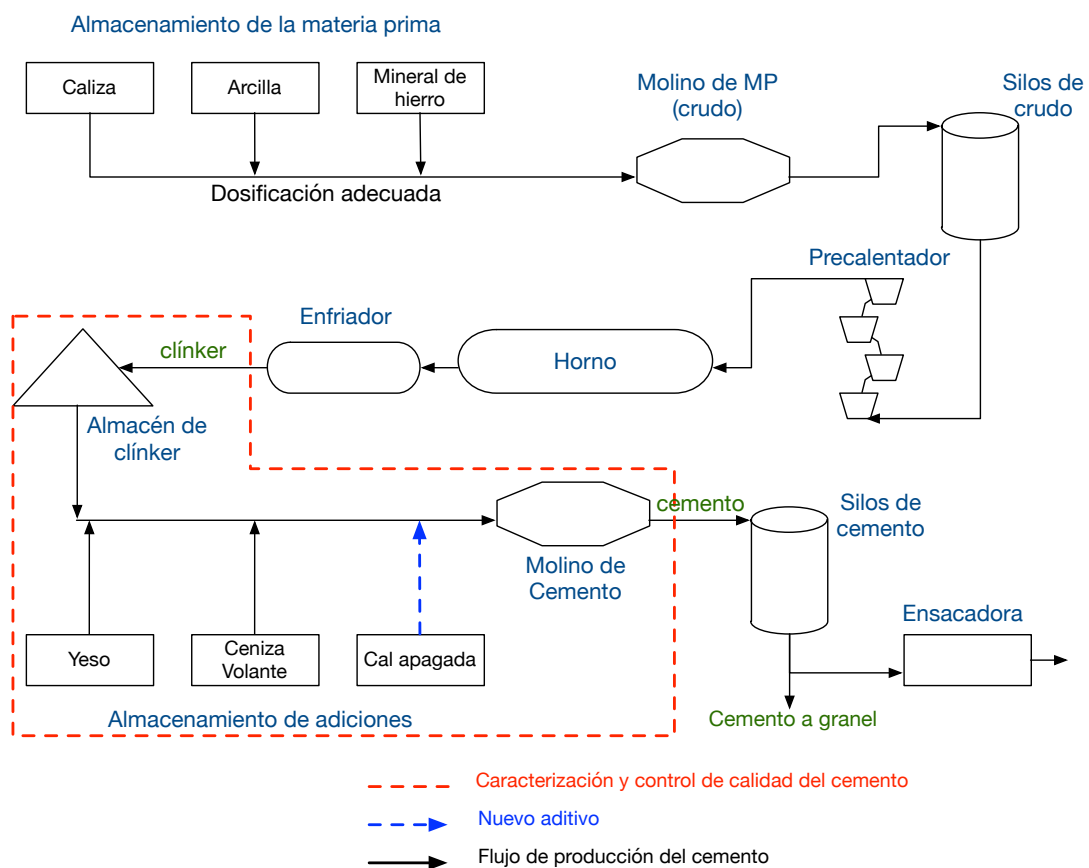


Ilustración 1: Diagrama de flujo para la producción de cementos mixtos. Fuente: Propia

CLÍNKER

Según la norma INEN 151 (151, 2010) se define al clinker del Cemento Pórtland como *“un compuesto parcialmente fusionado por un proceso de calcinación (sinterización de materias primas: caliza, arcilla, arena y compuestos de hierro), que consiste predominantemente de silicatos cálcicos hidráulicos cristalinos”*. La composición química de clinker se da a continuación:

Tabla 2: Composición química del clinker (% masa). Fuente: (Sanjuán & Chinchón, 2012)

Fase	Fórmula	Abreviatura	Rango	Promedio
Silicato tricálcico	3 CaO SiO ₂	C₃S	46 – 79	61
Silicato bicálcico	2 CaO SiO ₂	C₂S	5 – 30	15
Ferritoaluminato tetracálcico	4CaO(Al ₂ O ₃ ·Fe ₂ O ₃)	C₄(AF)	4 – 16	8
Aluminato tricálcico	3 Cao Al ₂ O ₃	C₃A	6 – 18	12
Cal libre	CaO	C	0,1 – 4	1
Óxido de magnesio libre	MgO	M	0,7 – 1,5	1,5

CALIZA

El carbonato cálcico (CaCO₃) abunda en la naturaleza y es un componente de relleno en el cemento (no participa en las reacciones de endurecimiento), aportando la mayor cantidad de cal viva (CaO). Las formas más comunes de carbonato cálcico son la caliza, la creta (roca sedimentaria, posee una estructura suelta que beneficia la fabricación del cemento, forma más pura) y la marga (rocas que están acompañadas de sílice y productos arcillosos, así como óxido de hierro) cuya dureza está determinada por su edad geológica. (Sanjuán & Chinchón, 2012) (Espinoza, 2015)

YESO

El yeso o aljez (sulfato de calcio dihidratado), cuya fórmula química es CaSO₄·2H₂O. Es otra materia prima esencial dentro de la elaboración del cemento y cuya función es la de controlar el tiempo de fraguado del cemento. La dosificación del yeso estará en función de su composición, de la constitución de las otras materias primas y del cemento que se quiera elaborar (Aguilar, 2010) (Caillahua & Moura, 2017)

PUZOLANAS

La norma INEN 151 define a la puzolana como *“Material silíceo o sílico - aluminoso, el cual por sí mismo posee poco o ningún valor cementante, pero que en forma finamente*

dividida y en presencia de humedad, reacciona químicamente con el hidróxido de calcio a temperatura ambiente para formar compuestos que poseen propiedades cementantes” (151, 2010). Entre los aditivos a incorporarse al cemento destaca la puzolana natural, que confiere al cemento y hormigón mayor durabilidad química, mayor compacidad e impermeabilidad, menor calor de hidratación y también inhibe o contrarresta las expansiones producidas por la presencia de cal libre, magnesia libre, etc. (Sanjuán & Chinchón, 2012) Existen dos clases de puzolanas:

- *Puzolana natural*: son materiales de origen volcánico o rocas sedimentarias con una composición química y mineralógica adecuada.
- *Puzolana natural calcinada*: asumen la definición anterior con la diferencia que estas son activadas por un tratamiento térmico. (Sánchez & Frías, 2013)

CENIZA VOLANTE

La ceniza volante, la escoria granulada de alto horno, el humo de sílice y las puzolanas son materiales que, cuando son usados conjuntamente con el Cemento Pórtland, contribuyen a una mejora en las propiedades del hormigón, debido a sus propiedades hidráulicas, puzolánicas o ambas (Carranza, 2017) (Xu & Shi, 2018).

Según normas internacionales se define a la ceniza volante como *“un polvo fino de partículas esféricas procedentes del carbón pulverizado y quemado, las cuales poseen propiedades puzolánicas y que principalmente están compuestas de SiO_2 y Al_2O_3 ”*. (AENOR, 2008) Las cenizas volantes pueden ser de origen silíceo o calcáreo, diferenciándose en que las primeras poseen propiedades puzolánicas y las segundas poseen propiedades hidráulicas y puzolánicas. La clasificación anterior se establece de forma más detallada la norma ASTM C618, en donde:

- Clase F: Son cenizas volantes producidas normalmente a partir de la combustión de antracitas y carbones bituminosos y cuya suma de óxidos ácidos es mayor al 70 %. Poseen propiedades puzolánicas. (Aranda, 2014)
- Clase C: Cenizas volantes producidas normalmente a partir de la combustión de lignitos y cuya suma de óxidos ácidos es mayor que el 50 %. Esta clase de cenizas, además de tener propiedades puzolánicas, también tienen propiedades hidráulicas. (ASTM, 2015)

Hay que tener presente que, para que las cenizas volantes sean utilizadas como adiciones del cemento deben cumplir con requisitos químicos como son los contenidos mínimos de los óxidos de sílice, aluminio y hierro; y a los contenidos máximos de los óxidos de calcio, magnesio, azufre y álcalis, además de la humedad y pérdida por calcinación (Li, Lin, & Wang, 2017). Es importante que la ceniza volante posea una fase amorfa que sea igual o superior a los dos tercios de su masa y que la sílice reactiva no sea inferior al 25% de la misma. (Mtarfia, Raisa, Taleba, & Kada, 2017)

Tabla 3: Requisitos químicos para cenizas volantes. Fuente: (Norma ASTM C-618)

Componente		Clase F	Clase C
(SiO ₂ + Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃)	% Mín.	70,0	50,0
SO ₃	% Max.	5,0	5,0
Contenido húmedo	% Max.	3,0	3,0
Perdida al fuego	% Max.	12,0	6,0
MgO	% Max.	5,0	5,0
Álcalis, como Na ₂ O	% Max.	1,5	1,5

Actividad puzolánica

La actividad puzolánica se basa en la capacidad de formación de compuestos con propiedades hidráulicas (capacidad para endurecer en presencia de agua) a través de fijar el hidróxido de calcio a temperatura ambiente. (Molina, 2008)

Es importante conocer la actividad puzolánica cuando se usa la ceniza volante como un parte activa dentro del cemento, varios autores hacen referencia a que sus propiedades se deben a su fase amorfa, que a su vez está condiciona a su tratamiento previo (tratamiento térmico y enfriamiento). Otra condición importante es el tamaño de partícula y su superficie específica, mientras más grande la partícula, la ceniza volante actúa como un fino inerte, mientras que si esta es más fina la partícula se vuelve más reactiva. (Aranda, 2014) (Hefni, Zaher, & Wahab, 2018)

HIDROXIDO DE CALCIO. PORTLANDITA

El hidróxido de calcio (Ca(OH)₂), cal apagada o portlandita, es el resultado de la hidratación del óxido de calcio (producto inestable). Aquí, la muestra tiene la propiedad de endurecerse en presencia de aire (fraguado – recarbonatación por absorción de CO₂),



por lo que se usan como aglomerante. Por otra parte, durante la hidratación del Cemento Pórtland, una cantidad de cal apagada es generada como subproducto, la misma que se encarga de mantener el pH alcalino del agua ($>12,5$), necesario para mantener el equilibrio químico. Esto se debe a que es el compuesto más soluble, participando en todas las reacciones con agentes internos y externos que entran en contacto con el cemento (protector de estructuras). (Huerta, Pulido, & Gomez, 2006) (Ponloa & Sajjavanich, 2018)

El hidróxido de calcio dentro de la elaboración del hormigón, por sí solo no tiene más propiedades que las antes mencionadas, pero en unión con adiciones como la puzolana o ceniza volante, en elevada superficie específica (alta finura), mejora las propiedades mecánicas y durabilidad del hormigón. (Martirena, 2004)

Un aspecto importante dentro del proceso de producción en las industrias cementeras es la determinación y control de la finura del cemento, es por ello que resulta indispensable hablar de la influencia del mismo dentro de las propiedades cementantes para este tipo de conglomerantes. En algunos casos también se controla la humedad de materias primas y del producto final, esto con el fin de mejorar la calidad de molienda y la estabilidad del producto.

1.3 INFLUENCIA DEL TAMAÑO DE PARTICULA EN LAS PROPIEDADES DEL CEMENTO

La finura del cemento es una propiedad física que al igual que la composición química tiene influencia definitiva en la mayor parte de las propiedades del cemento, ya que está íntimamente relacionada a su valor hidráulico. (Castellanos, Bonavetti, & Irassar, 2013) El tamaño de los granos, afecta directamente a las propiedades del cemento como lo es el incremento de la velocidad de hidratación, desarrollo de calor (mayor cantidad de material hidratándose), retracción y aumento de la resistencia con la edad (Ghiasvanda & Ramezaniapour, 2014). Al hidratarse, casi la totalidad de la masa del cemento reacciona desarrollando una elevada resistencia, pero como desprende calor al realizar este proceso, también será mayor la cantidad de calor desprendido (Rivera, 2010). Sin embargo, un alto grado de finura involucra un aumento en los costos de molienda y se debe considerar que

mientras más fino sea un cemento, tiende a deteriorarse con mayor facilidad, debido a su alta higroscopicidad (meteorización).

De acuerdo con lo explicado, se observa que la finura del cemento es una propiedad vital y que de acuerdo a su tamaño va desde 7 a 60 micras y no puede clasificarse en fracciones simplemente por tamizado, por lo que en la actualidad se usan otros métodos que ayudan a obtener un mejor resultado con respecto a la finura que se tiene (Aguilar, 2010) (Wang, Trettin, & Rudert, 2005). Métodos como:

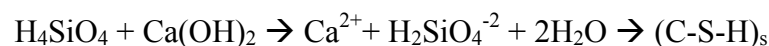
- Tamizado de 1g de muestra a través del tamiz de 45 micras (Nº 325) bajo la acción de un chorro a presión.
- Turbidímetro de Wagner (método indirecto por sedimentación, basado en la ley de Stokes).
- Medición de la permeabilidad del cemento – método de Blaine y de Lea Nurse.
- Análisis por granulometría laser.

La medida de la finura se define por su *superficie específica*, la misma que expresa el área de las partículas contenidas en un gramo del material y se mide en m²/Kg.

1.4 SISTEMA BINARIO. CEMENTO PORTLAND – CENIZA VOLANTE. EFECTOS EN EL HORMIGON

En el caso de los hormigones se considera como un sistema binario al cemento mixto formado por la mezcla de Cemento Pórtland y minerales particulares (materiales puzolánicos o escorias de alto horno). Que actualmente son de gran interés debido a las propiedades que le otorga al hormigón armado. (Zaldívar & Lozano-Diez, 2017)

Cuando un material con características puzolánicas se combina con el Cemento Pórtland (fuente de Ca(OH)₂), en presencia de agua, reacciona con los aluminosilicatos presentes en el material puzolánico formando compuestos cementantes. De forma general la reacción se representa:



Donde:

s = estequiometría no definida para silicatos de calcio hidratados.

La cal necesaria para la reacción puzolánica en cementos que contienen adiciones puzolánicas, se consigue a partir de la hidratación del Cemento Pórtland. (Aranda, 2014)

Las propiedades que adquieren los materiales con adiciones puzolánicas se debe en gran



parte a su constitución y estructura interna ya que cuando más amorfa esta sea, más actividad tendrá. Así tenemos tres características básicas de la reacción: (Sánchez D. , 2001) (Hefni, Zaher, & Wahab, 2018)

- Primero se da una reacción lenta, contraria a la reacción de hidratación del cemento puro¹, por lo que la liberación de calor y el desarrollo de resistencias también serán lentas.
- En segundo y como se mencionó anteriormente es una reacción que consume hidróxido de calcio, lo que implica un mejoramiento en las características de durabilidad de las pastas hidratadas en ambientes ácidos.
- Tercero, se da un relleno de los espacios capilares que quedan después de la hidratación de los componentes del cemento. Así, se mejora la impermeabilidad y la resistencia mecánicas del sistema (menor porosidad).

La cantidad de adición puzolánica añadida al cemento Portland generalmente oscila entre un 5 y un 40% del contenido total de cemento. A este respecto se debería considerar cuánta cantidad de cal se produce en la hidratación del Cemento Pórtland, ya que cualquier exceso de adición puzolánica no reaccionará y como consecuencia se comportará como una adición inerte (Carrasco & Vázquez, 2009).

HIDRATACIÓN DE CEMENTOS MIXTOS

La pasta obtenida por hidratación de los cementos mixtos varía considerablemente con la hidratación del Cemento Pórtland. En estudios previos (Zornoza, 2008) y mediante microscopía electrónica de barrido fue posible obtener la distribución del tamaño de poro (porosimetría), donde fue posible concluir que hay dos efectos físicos en la reacción química entre las partículas de puzolana y de hidróxido de calcio:

- *Refinamiento de tamaño de poro:* proceso de transformación de un sistema que contiene grandes poros en un producto microporoso (poros finos). En el caso de la pasta de cemento esta se da por la formación de productos de hidratación secundaria (C-S-H) alrededor de las partículas de puzolana que tienden a rellenar las grandes cavidades capilares con un material microporoso y, por consiguiente, bajar la densidad.

- *Refinamiento de tamaño de grano*: proceso de transformación de un sistema que contiene granos grandes a un producto que contiene granos más pequeños. En este caso, se da una nucleación del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ alrededor de las finas y bien distribuidas partículas de puzolana, reemplaza los grandes y orientados cristales de hidróxido de calcio por numerosos, pequeños y menos orientados cristales (de baja cristalinidad) procedentes de la reacción puzolánica (Restrepo & Tobón, 2006) (Yanga, Zhua, & Zhang, 2018)

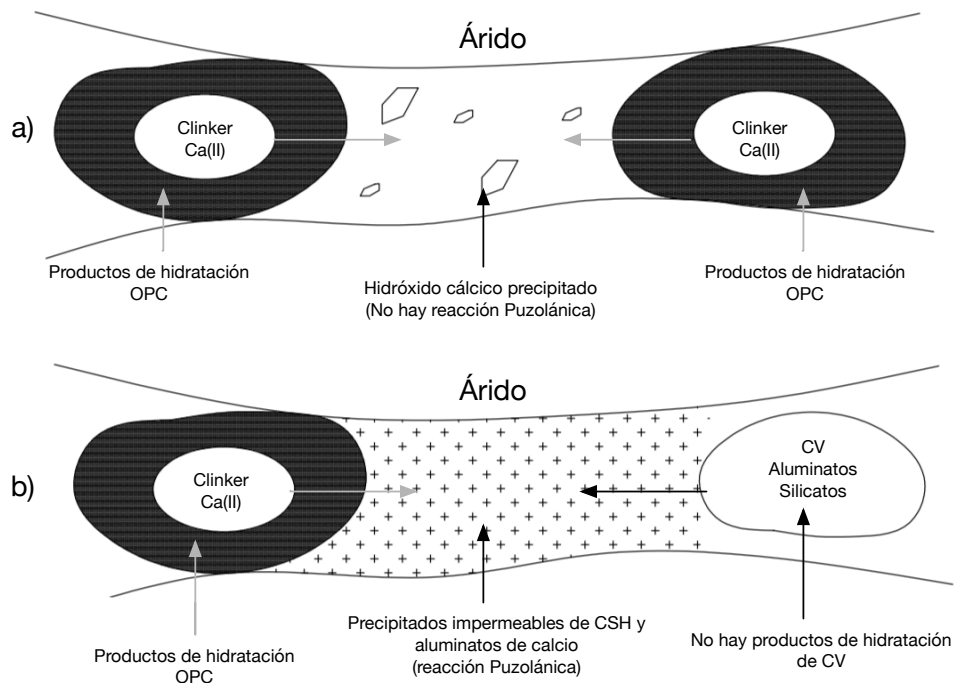


Ilustración 2: (a) Microestructura de la pasta de cemento Portland hidratada. (b) Microestructura de la pasta de cemento Portland hidratada con adición de cenizas volantes. Fuente: (Neville, 2012)

1.5 SISTEMAS TERNARIOS. CEMENTO PORTLAND – CENIZA VOLANTE – HIDROXIDO DE CALCIO

Investigaciones realizadas a cerca de este tema no son muy abundantes, pero las pocas que existen, nos ayudan de gran manera a entender los efectos que produce la adición de CV-CH al Cemento Pórtland.

Mira y col. (Mira, Papadakis, & Tsimas, 2002) estudiaron el efecto de la adición de masilla de cal en las propiedades estructurales y su durabilidad en el concreto. Además, realizaron diferentes experimentos con tres cementos diferentes, en donde se analizó la



resistencia a la compresión, los tiempos de fraguado, el cambio de longitud, la porosidad, la profundidad de carbonatación y el grado de corrosión en las barras de acero. Ellos encontraron que la adición de cal tiene un efecto positivo en las propiedades del concreto que contienen puzolanas y un efecto ligeramente negativo en las propiedades del Cemento Pórtland puro (aumento del tiempo de fraguado). Este comportamiento se correlacionó con la disponibilidad de sílice activa de materiales cementosos. La sílice activa de las puzolanas reacciona con el hidróxido de calcio agregado dando componentes que mejoran la estabilidad y durabilidad del concreto, creando una matriz más densa.

Esto lo corroboró Martirena (Martirena, 2004), planteando que la contribución de la adición mineral actúa en dos sentidos: por un lado, las partículas de las cenizas volantes ocupan los espacios entre las de cemento (empaquetamiento) y mejoran la compacidad de la mezcla. Por otro lado, las altas superficies específicas de los granos de las adiciones aparentemente permiten que se mejore el contacto entre las cenizas y los granos de cemento, lo que de por sí aumenta la cohesión de la mezcla y por ende su resistencia. Esto indica que además del aporte de los productos de reacción del Cemento Pórtland y la reacción puzolánica, podría haber un mecanismo adicional que contribuye al efecto aglomerante en estos hormigones. Algunos autores atribuyen el aporte a las interacciones eléctricas o enlaces débiles que se producen entre las pequeñas partículas de cenizas volantes. (Lam & Wong, 2000), (Poom, 2000), (Niu & Feng, 2002)

También hacen mención al empleo de grandes volúmenes de adiciones puzolánicas, en donde se corre el riesgo de que se produzca el fenómeno conocido como “auto-neutralización”. Este tiene lugar a un consumo excesivo de la cal producida en la hidratación del cemento (portlandita). La desaparición de la portlandita crea un desequilibrio entre los restantes productos de reacción, que conlleva a la destrucción parcial de estos, lo que puede conducir a la destrucción de la matriz de hormigón (Groves, 2002), (Nuran & Ünal, 2000). La cal en exceso evita la autoneutralización, incluso para grandes volúmenes de sustitución y ayuda a una mejor hidratación de las puzolanas presentes en la mezcla.

Otra investigación realizada por Nochaiya y col. (Nochaiya, Wongkeo, & Pimraksa, 2009) muestran que las pastas de cemento-ceniza volante-hidróxido cálcico, tienen un



requerimiento de agua mayor para la consistencia normal, debido a la mayor adición de hidróxido cálcico (CH), adelantando el principio de fraguado. También se obtienen mejoras en la resistencia a la compresión en las matrices con adición de CH, respecto de las que no presentan dicha adición, debido al aumento de iones de Ca^{+2} y OH^- . La alta concentración de iones Ca^{2+} favorece la precipitación de productos de la reacción, y minimiza el efecto negativo que podría producir un eventual aumento de la relación agua/cemento. Por otra parte, la alta concentración de OH^- aumenta la alcalinidad del agua de poros, lo que ayuda a una más rápida disolución de la sílice reactiva en la puzolana. (Aranda, 2014) (Dopico, Martirena, Day, & Middendorf, 2008)

Aranda (Aranda, 2014), propuso utilizar un aporte extra de hidróxido de calcio en las matrices con sustitución de altos volúmenes de Cemento Pórtland por ceniza volante y estudiar si dicho aporte influye positivamente en las propiedades mecánicas y de durabilidad del material.

De los ensayos realizados, concluyó que la adición de CH en polvo mejoraba la reserva alcalina a largo plazo y que el comportamiento mecánico en esos sistemas se veía afectado negativamente. También profundizó en aspectos relacionados con la durabilidad de estos sistemas a través del estudio sobre morteros armados con adición de diferentes porcentajes de CH. Se analizó su durabilidad frente al ataque de CO_2 y cloruros en donde en ambos, la adición de hidróxido cálcico al sistema cemento-ceniza volante supone una mejora sustancial respecto al sistema con sustitución de ceniza volante. Incluso el comportamiento es muy similar al que presenta el mortero control de sólo cemento. (Sahmaran & Yaman, 2009)

Tras la identificación de pérdidas de resistencias obtenidas al utilizar el CH en polvo, se propuso dos formas de mejorar la dispersión de la cal en la matriz cementante. Para ello se trató previamente el CH en polvo de dos formas: por agitación mecánica en agua y por sonicación en suspensión acuosa (acto de aplicación de la energía del sonido, generalmente ultrasonidos, para agitar las partículas de una muestra). Ello supuso una mayor reducción en el tamaño medio de partícula respecto del material en polvo. De esta forma, se observó mejoras en los porcentajes de fijación de cal por parte de la ceniza volante respecto a las pastas realizadas con la cal en polvo no tratada. Otro aspecto analizado se centró en el principio y final de fraguado, destacando que el tratamiento de



sonicado del hidróxido cálcico producía un acortamiento en los tiempos de fraguado respecto al resto de matrices estudiadas. (Kim & Lee, 2013)

Finalmente, un estudio reciente de Hlavacek y col. (Hlavacek, Sulc, Smilauer, Roßler, & Snop, 2018) establecen a la ceniza volante como ligante y al hidróxido de calcio como activador, en donde se exhiben propiedades hidráulicas que dan como resultado resistencias a la compresión superiores a las obtenidas en sistemas binarios, lo que abre un camino para una mayor optimización y utilización de este enlazador ternario.

La mayoría de estudios realizados demuestran resultados positivos al uso del hidróxido de calcio como un aditivo para el cemento y el hormigón, siempre y cuando los materiales puzolánicos también se incorporen a la mezcla; sin el efecto puzolanico el Ca(OH)_2 tiende a reaccionar con sulfatos externos o hidróxidos de carbono ocasionando una carbonatación y aumento de volumen, provocando grietas y fisuras en el hormigón. Algunos de los principales factores por lo que la cal apagada no ha sido empleada a nivel industrial es por la falta de adaptabilidad a las condiciones internas de las fábricas, además del considerable valor económico que esta adición involucra.

Por esto es que resulta indispensable el estudio más a profundidad y adaptabilidad de estos sistemas ternarios, ya que como se observa en las referencias citadas, aportan grandes beneficios a las propiedades cementantes de los conglomerantes alternativos. Es por ello que la presente investigación también pretende dejar una base dentro del análisis cristalográfico para cementos mixtos.

REFINAMIENTO CRISTALOGRAFICO DENTRO DE LA ELABORACIÓN DE CEMENTO MIXTOS

Tradicionalmente se usaban técnicas para conocer la composición mineralógica de los cementos, como las fórmulas de Bogue o el conteo con microscopía. En la actualidad la técnica que ha ganado mayor aceptación es la cuantificación mediante el método Rietveld para difracción de rayos X, por sus ventajas comparativas a los demás métodos (velocidad, precisión y la posibilidad de ser aplicado a cualquier tipo de cemento). Para la construcción y refinamiento del modelo estructural se requiere definir el arreglo



espacial de cada compuesto, las posiciones atómicas, los parámetros de celda, etc. Estas fases presentan diferencias estructurales de acuerdo a los diversos métodos y procesos de obtención de los minerales. El método Rietveld encuentra, en el estudio del Cemento Pórtland la dificultad de tener una gran multiplicidad de fases, pero que con un correcto ordenamiento de variables se puede realizar el análisis. (Santillán, Villagrán, & Alderete, 2016)

Uno de los primeros estudios fue el realizado por Groves y Richardson (Groves & Richardson, 1994), donde estudiaron el hidróxido de calcio microcristalino en pastas de cemento puzolánico que, hasta ese entonces, solo se había observado como cristales grandes relativamente perfectos. Ellos concluyeron que el hidróxido de calcio reacciona para formar C-S-H adicional y que esto contribuye a las propiedades de resistencia del hormigón, además de constituir una reserva alcalina importante. Trabajos como este demostraron la gran importancia que tiene el análisis cristalográfico dentro de la elaboración del cemento y sus derivados. En la actualidad se usa el método Rietveld para cuantificar las diferentes fases del cemento, así como de la materia prima, obteniéndose el porcentaje exacto presente en la muestra. (Liu, Zhao, & Wang, 2018)



2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GENERAL

Formular un conglomerado que permita disminuir en más de un 50% el uso de clínker dentro de la fabricación del cemento y a su vez del hormigón, mejorando las propiedades mecánicas, así como la durabilidad de estos materiales.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar las diferentes materias primas para mantener un estándar adecuado con las normas INEN de producción del cemento.
- Encontrar la relación adecuada hidróxido de calcio/ceniza volante y agua/cemento que permita mejorar las características de calidad del cemento y el hormigón.
- Analizar la cristalografía de la Materia Prima (MP) con mayor relevancia dentro de la elaboración del cemento, así como del nuevo material.
- Realizar el control de calidad del nuevo material según lo indicado en la norma INEN 152.
- Establecer (según variables de la empresa) la viabilidad económica de la mezcla.



3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 MATERIALES Y EQUIPOS

- Estufa marca HUMBOLDT ($T_{\max} = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$)
- Triturador de placas (capacidad máxima 5 Kg)
- Molino de anillos marca HERZOG (capacidad máxima 20 g)
- Equipo de difracción por rayos X marca Bruker Phaser D2
- Equipo de fluorescencia por rayos X marca Bruker Tiger s8
- Prensa manual para sellado
- Molino de bolas sin retorno de laboratorio (capacidad máxima $10 \pm 3\text{ Kg}$)
- Analizador de tamaño de partículas marca Mastersizer (granulometría laser)
- Tamiz ASTM 325 ($45\text{ }\mu\text{m}$)
- Balanza analítica de precisión 0,1g (capacidad 16 Kg), marca Mettler Toledo
- Balanza analítica de precisión 0,0001 (capacidad 250 g), marca Mettler Toledo
- Equipo de Ensayo Universal, marca Matest servo plus (capacidad 150 kN)
- Arena normalizada (según la norma NTE INEN 873)
- Cuarto de curado ($\text{HR} > 90\%$ y $T = 23 \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$)
- Sacos impermeables para almacenamiento

Se menciona de manera general algunos de los materiales y equipos usados para los ensayos. Cabe recalcar que al ser ensayos y metodologías establecidas por las normas NTE INEN, los materiales, equipos y condiciones a emplearse durante los ensayos son prestablecidos en dichas normas. El número de norma para cada ensayo se especifica en la tabla 4.

3.2 METODOLOGÍA

La investigación se desarrolló en el laboratorio de calidad de cemento del grupo Graiman – cemento Atenas, en donde se dispuso de la materia prima y los equipos necesarios para los ensayos realizados. El desarrollo de la investigación se dividió en 5 etapas:

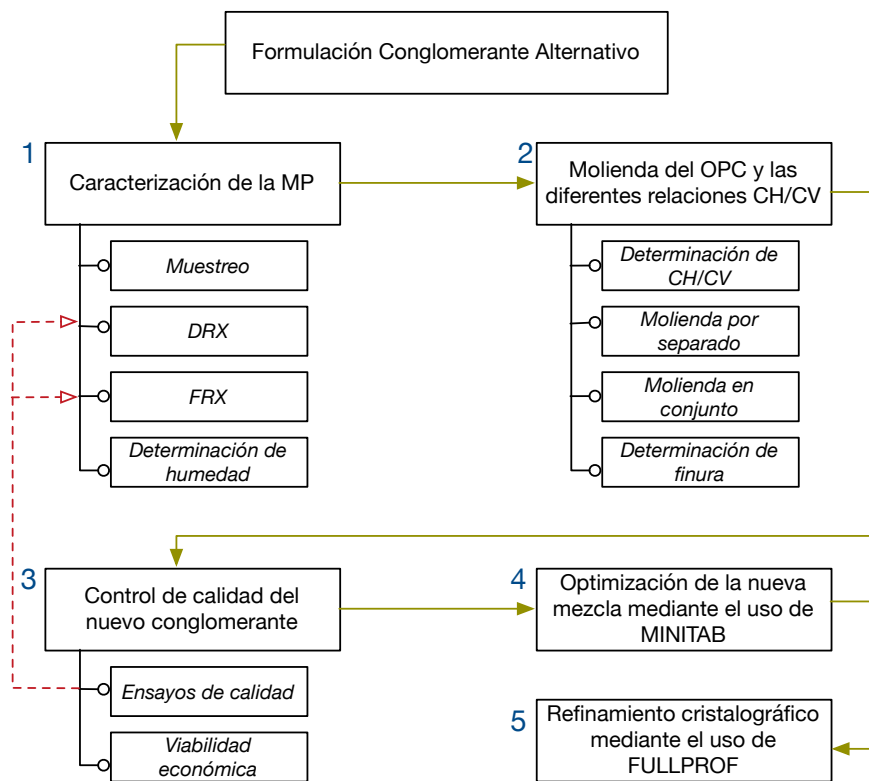


Ilustración 3: Esquematización de la metodología de la investigación. Fuente: Propia.

Es necesario mencionar que la presente investigación se encuentra a resguardo de la empresa para la que se desarrolla, grupo Graiman – cemento Atenas; por lo que los datos de dosificaciones se encuentran codificados y algunas características relevantes, como la finura, se especifica en rangos.

ETAPA 1 – CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA

Se establecieron y fijaron variables dependientes e independientes para de esta manera limitar las consecuencias que se generen por cada acción que se toma. Por ejemplo, las variables independientes se consideraron a todas las materias primas utilizadas para la investigación (cantidades, dosificaciones, características físico – químicas, etc.) y dentro de las variables dependientes tenemos todos los análisis de calidad establecidos en la norma INEN 152 correspondiente al cemento, así como el análisis químico y mineralógico de la composición obtenida.

Muestreo

El muestreo se realizó por lotes de descarga en donde se obtuvo aproximadamente 2 a 20 Kg de cada materia prima, las mismas que fueron

homogenizadas, secadas y almacenadas en la bodega del laboratorio en sacos impermeables para evitar el contacto con el agua.

Cada una de las muestras se identificó con nombre, fecha, cantidad y el uso para el que estaba destinado.

Caracterización de la Materia Prima por Difracción de rayos X

Cada MP fue analizada de manera separada siguiendo la metodología establecida por el laboratorio, en donde, de manera general se establece los siguientes pasos:

- Seleccionar una muestra aproximada de 10g de cada materia prima.
- Moler de manera separada cada una de ellas en el molino de anillos.
- Elaborar una “pastilla” (molde de celulosa propia del DRX) para el análisis en el difractómetro de rayos X.
- Comprobar que el DRX este apagado e introducir la muestra.
- A continuación, se selecciona el método de análisis a seguir (método interno), se introduce el nombre de la muestra y se manda a leer.
- Se comprueba que las distintas materias primas cumplan con las especificaciones mineralógicas requeridas.

Cada caracterización se realizó por triplicado con el objetivo de comprobar que la muestra global esté completamente homogenizada y no incurriese en errores futuros.



Ilustración 4: Molino de anillos. Molienda de las muestras para el análisis por DRX y FRX. Fuente: Propia



Ilustración 5: Caracterización de la materia prima por Difracción de rayos X. Fuente: Propia

Caracterización de la Materia Prima por Fluorescencia de rayos X

Al igual que para el análisis por DRX se sigue una metodología.

- Seleccionar una muestra aproximada de 10g de cada materia prima.
- Moler de manera separada cada una de ellas, en conjunto con un polímero que permite la estabilidad del material dentro del equipo de fluorescencia.
- Elaborar una “pastilla” (recipiente de aluminio) usando la prensa manual, para ajustar el sellado y compactar el material.
- Comprobar que el equipo de fluorescencia de rayos X esté apagado e introducir la muestra.
- A continuación, se selecciona la posición de la muestra, se introduce el nombre y se selecciona el método de análisis a seguir (método interno).
- Se comprueba que las distintas materias primas cumplan con las especificaciones químicas requeridas.



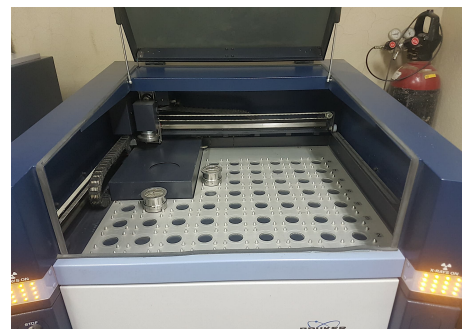
Ilustración 6: Moldes de aluminio para pastillas y anillos para molienda. Fuente: Propia



Ilustración 7: Prensa manual para sellado de pastillas. Fuente: Propia



Ilustración 8: Caracterización de la materia prima por fluorescencia de rayos X (FRX). Fuente: Propia



Determinación de humedad inicial y final

Se realiza esta determinación con el fin de establecer una humedad estándar con la cual se pueda garantizar una molienda óptima y la adecuada relación agua/cemento.

- De la muestra de cada MP se toma 10g y se pesa en una cápsula de porcelana limpia y seca.
- Colocarla en la estufa a una temperatura de 110°C durante 24 horas.
- Sacar de la estufa, colocar en el desecador por 10 min. y pesar.
- Se vuelve a colocar en la estufa durante 30 min. se saca, se enfría y se vuelve a pesar.
- Se repite este procedimiento hasta alcanzar el peso constante.

Al igual que los ensayos anteriores se realiza por triplicado con el fin de reducir errores.

ETAPA 2 – MOLIENDA DEL OPC Y LAS DIFERENTES RELACIONES CH/CV

La molienda se realizó en un molino de bolas con capacidad de 10 ± 3 Kg y que está constituido por una carga total de 190 Kg de bolas, de las cuales la mitad de bolas serán de un diámetro de 15 mm y la otra mitad de un diámetro aproximado de 30 mm. Esta mezcla se realizó con el fin de alcanzar la finura óptima para el sistema (mayor superficie específica).



Ilustración 9: Molino de bolas sin retorno. Molienda del OPC y las diferentes relaciones CH/CV. Fuente: Propia



Para la elaboración del OPC se molió en conjunto el clinker la caliza y el yeso, en proporciones x , y y z respectivamente. La molienda se realizó durante una hora y media hasta alcanzar una finura por debajo de las $45\mu\text{m}$.

El rango de la relación CH/CV fue determinada por la empresa basándose en dos factores principales, el técnico que según la bibliografía establece que la cantidad de hidróxido de calcio no debe superar el $Z\%$ y el económico en donde la empresa hace más énfasis.

$$\frac{Ca(OH)_2}{Ceniza\ Volante} = \frac{CH}{CV} = A\% - Z\%$$

Según esto se planteó cuatro relaciones CH/CV: A1, A2, A3 y A4. A las mismas que se les aplicó una molienda en conjunto y por separado, esto con el fin de observar cómo influye la molienda en las propiedades cementantes del nuevo conglomerante. La relación entre OPC y las mezclas CH/CV se estableció en 50:50 manteniendo siempre constante la dosificación de OPC.

Molienda por separado

Para este caso se realizó la molienda de x cantidad de ceniza volante por aproximadamente una hora, a una velocidad de 50 rpm. Se comprobó mediante análisis granulométrico que la finura del 80% de las partículas se encuentre por debajo de $45\mu\text{m}$ y se procedió a vaciar el molino.

Se limpió y homogeneizó el molino y a continuación se añadió la cal hidratada para su molienda. Las condiciones usadas fueron las mismas que para la ceniza volante.

Una vez obtenida la molienda del hidróxido y de la ceniza volante se pesa las cantidades adecuadas de cada material y se prepara cada relación establecida anteriormente. Cada mezcla fue almacenada en sacos y identificada con nombre, fecha y relación CH/CV.

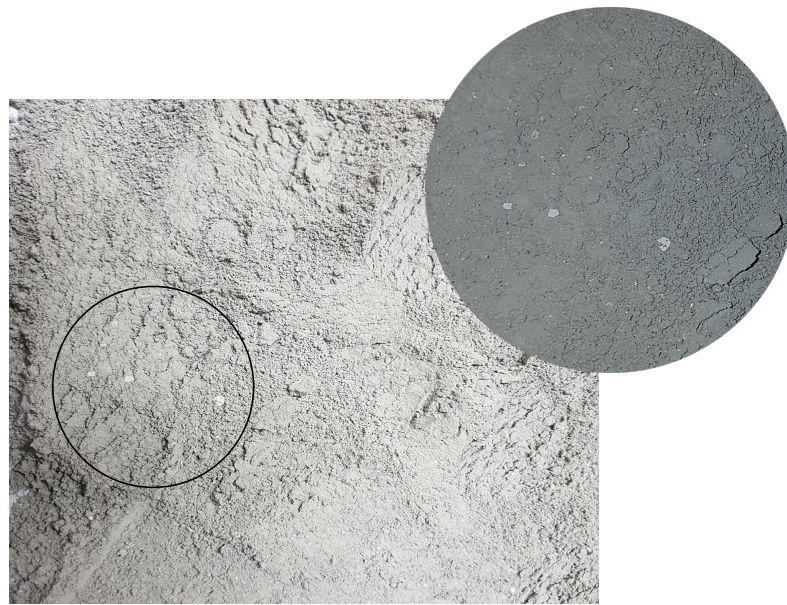


Ilustración 10: Molienda separada de la relación CH/CV - presencia de partículas sueltas. Fuente: Propia

Molienda en conjunto

Para este caso se procede primero a la elaboración de cada mezcla CH/CV según las relaciones establecidas. Una vez ejecutado esto se realiza la molienda de cada una de las mezclas por aproximadamente una hora y media, a una velocidad de 50 rpm. Se comprobó que la granulometría (finura) del 80% de las partículas se encuentre por debajo de $45\ \mu\text{m}$ y se vació el molino. Cada mezcla fue almacenada en sacos y identificada con nombre, fecha y relación CH/CV correspondiente.

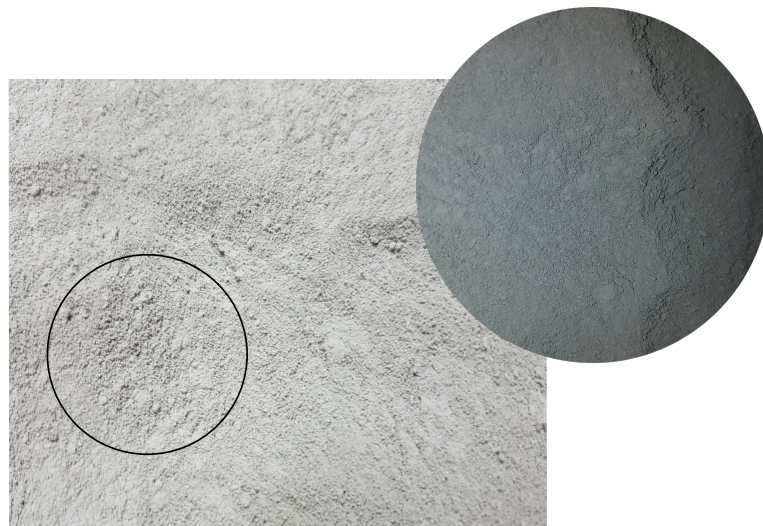


Ilustración 11: Molienda en conjunto de la relación CH/CV - no hay partículas sueltas. Fuente: Propia

Finura

La finura de los materiales es un aspecto importante dentro de la elaboración de nuevos conglomerados, es por ello que en la presente investigación se tuvo muy en cuenta esta variable.

Durante la molienda de cada materia prima y en su caso la de cada mezcla se fue tomando muestras y analizando la finura cada 30 minutos hasta obtener la finura adecuada (establecida por el laboratorio de calidad) y que nos de los mejores resultados.

El análisis de la finura se hizo por tres metodologías diferentes:

- PSD (Particle – Size Distribution), análisis de tamaño de partículas.
- Retenido ASTM 325. Retenido en la malla de 45 μm
- Método de Blaine

De estas metodologías la más rápida y exacta fue la del PSD, en donde se toma aproximadamente 1 g de la muestra a analizar y se introduce en un vaso con agua, se coloca la hélice del equipo, éste absorbe la muestra y realiza la determinación del tamaño de partícula, en donde evalúa la partícula en un rango D01, D05 Y D09 (rango de tamaño de partícula en donde se establece las partículas con un diámetro menor al 10, 50 y 90%).

Se evalúa la eficiencia de molienda verificando que principalmente el diámetro de la partícula D01 sea menor a 1 μm , D05 entre 4 – 6 μm y D09 entre 30 – 40 μm , estableciendo de esta manera que la finura siempre se encuentre por debajo de 45 μm .



Ilustración 12: Equipo para el análisis del tamaño de partícula (PSD).

Fuente: Propia

Una vez obtenido todas las relaciones establecidas se procedió a un mezclado por agitación manual del OPC y cada una de las relaciones CH/CV, obteniéndose de esta manera el nuevo conglomerante o cemento mixto.

ETAPA 3 - CONTROL DE CALIDAD DE LOS NUEVOS CONGLOMERANTES

El control de calidad se realiza según los requerimientos de la norma NTE INEN 152, la misma que establece los requisitos para el Cemento Pórtland y sus derivados. Como requisito principal y fundamental se tomó a la resistencia a la compresión de la cual se realizaron ensayos para todas las muestras de conglomerantes. Una vez obtenido los resultados de la resistencia, se eligió el conglomerante con los mejores resultados y de este se realizaron las demás pruebas de calidad exigida por la norma INEN 152, incluido el análisis químico y mineralógico.

Los ensayos requeridos para el control de calidad del cemento están establecidos en normas nacionales e internacionales, en la tabla 4 se presenta el nombre del ensayo realizado y la norma que indica la metodología a seguir para dicho ensayo.

Tabla 4: Requisitos físicos y métodos de ensayo. Fuente: (INEN 152, 2012)

ENSAYO		NORMA INEN APLICABLE	REFERENCIA
<i>Contenido de aire en el mortero</i>		195	ASTM C 185-02
<i>Finura</i>	<i>Método Blaine</i>	196	ASTM C 204-05
	<i>Método Tamiz</i>	957	ASTM C 430-08
<i>Expansión en autoclave</i>		200	ASTM C 151-05
<i>Resistencia a la compresión</i>		488	ASTM C 109/C 109M-07
<i>Fraguado (Método Vicat)</i>		158	ASTM C 191-07
<i>Expansión de barras de mortero</i>		2529	ASTM C 1038-04
<i>Densidad</i>		156	ASTM C 188-03
<i>Requisitos químicos</i>		160	ASTM C 114:2015

Las fórmulas matemáticas y cálculos establecidos en las normas para cada ensayo se realizaron de manera directa en una hoja de cálculo (Excel).



Ilustración 13: Equipo para el ensayo de expansión en autoclave. Fuente: Propia



Ilustración 14: Probetas para ensayos de expansión en autoclave y barras de mortero. Fuente: Propia



Ilustración 15: Ensayo expansión en autoclave, probetas. Fuente: Propia



Ilustración 16: Mezcladora para ensayos de calidad del cemento. Fuente: Propia



Ilustración 17: Mesa de fluidez para ensayos. Fuente: Propia



Ilustración 18: Moldes para especímenes y muestras para ensayos de resistencia a la compresión.



Ilustración 19: Cámara de curado, especímenes para ensayos. Fuente: Propia



Ilustración 20: Equipo para ensayo a la compresión. Fuente: Propia



Ilustración 21: Determinación del tiempo de fraguado, método Vicat. Fuente: Propia



Ilustración 22: Determinación del porcentaje de expansión en barras de mortero. Fuente: Propia



Ilustración 23: Determinación de la densidad según la norma INEN 156. Fuente: Propia



VIABILIDAD ECONÓMICA

El análisis de la viabilidad económica se basa en una comparación del precio actual de la producción de cemento, que es una mezcla en relación 70:30 de OPC (clínker, caliza y yeso) y ceniza volante, versus el precio de producción del nuevo conglomerante, en donde se incluye la nueva materia prima (CH), en una relación 50:50 de OPC y la relación CH/CV establecida.

Se establece un balance general para la dosificación actual, así como para la dosificación del nuevo conglomerante, el porcentaje de cada materia prima es multiplicado por el precio de compra y la suma de estas da como resultado el costo total de producción (CP) por tonelada para cada una de las dosificaciones planteadas. La diferencia entre el costo total de producción de la dosificación actual de la empresa versus la del nuevo conglomerante establece la ganancia (ahorro) que obtendrá la empresa por tonelada de producción.

Según requerimientos de la empresa es necesario que dicha diferencia sea igual o mayor al 10% para que el nuevo conglomerante sea viable económicamente.

ETAPA 4 - OPTIMIZACIÓN DE LA NUEVA MEZCLA MEDIANTE EL USO DE MINITAB

Una vez obtenidos los resultados experimentales de la resistencia a la compresión, se los puede usar para establecer una relación matemática entre los diferentes componentes del nuevo conglomerante cuya función objetivo sea obtener la resistencia al cambiar las dosificaciones de OPC, CH y CV (la suma de los tres componentes siempre será 100). Para esto se hace uso de un programa estadístico MINITAB, en donde se utiliza una de sus herramientas que nos permite obtener una superficie de respuesta (gráfica), una relación matemática y un análisis de las variables que más influyen en la obtención de la función objetivo (resistencia).

El programa funciona como una hoja estadística en donde se introduce los datos. Se evalúa según lo que se quiera obtener (Ilustración 22), en este caso se selecciona:

Estadísticas > DOE > Superficie de respuesta > Análisis de superficie de respuesta personalizada.

A continuación, se introduce las variables de relación y de respuesta; el software realiza la interpretación y entrega los resultados. Según estos resultados se evalúa la significancia ($p \text{ valió} < 0,05$) de cada una de las relaciones obtenidas y se acepta la que más se ajuste.

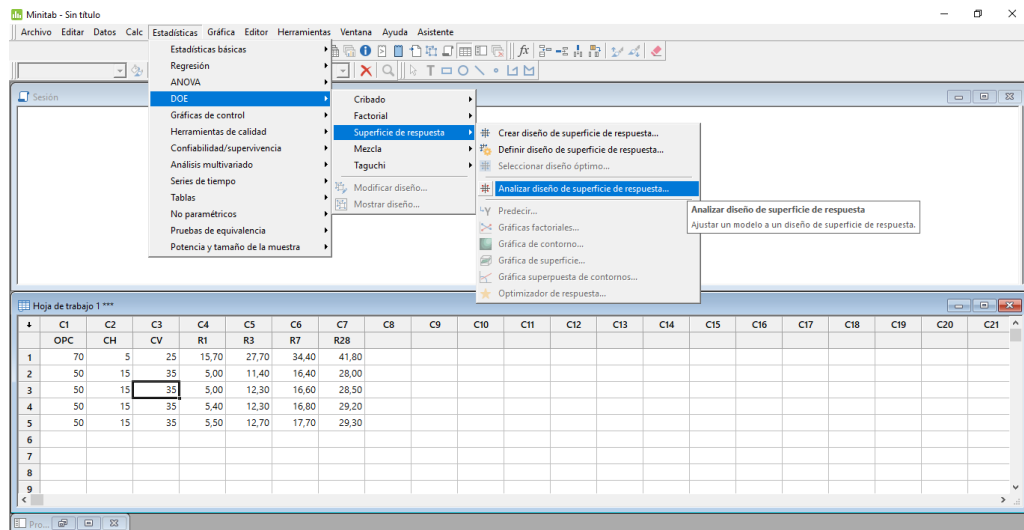


Ilustración 24: Software MINITAB - Análisis de datos para Superficie de respuesta. Fuente: Propia

ETAPA 5 - REFINAMIENTO CRISTALOGRAFICO DE LA FASE C₃S DE LA NUEVA MEZCLA MEDIANTE EL USO DE FULLPROF.

FullProf es un software que usa el método Rietveld para analizar la composición de las diferentes fases del clínker, se basa en funciones de distribución en donde la dependencia angular de los picos varía levemente con 2θ , el método emplea matemáticamente mínimos cuadrados para comparar las intensidades de Bragg obtenidas experimentalmente con los calculados en el modelo estructural. Pero al requerir de una cantidad importante de parámetros tiende a perder singularidad y el refinamiento se vuelve inestable. Es por ello que la mejor opción es realizar el refinamiento de los parámetros por grupos considerando que el cemento es un sistema muy polifásico.



La metodología para el refinamiento cristalográfico con FullProf se realizó de manera progresiva. La metodología busca un refinamiento de la fase C_3S que coincida de manera estable a la cuantificación, en donde el error residual se vea reducido considerablemente.

Para el refinamiento de la mezcla en FullProf se toma en cuenta los siguientes pasos:

- Obtención de la información estructural fase (C_3S)
 - La información estructural se descarga de la base de datos cristalográficos (*Crystallography Open Database*) contenidos en un archivo .cif
- Transformación del archico .raw a .uxd
 - Con el uso del programa PowDLL Converter convertir el archivo raw obtenido en el equipo de difracción DRX a la extensión uxd.
- Crear archivo PCR
 - Abrir EdPCR/ importar la información estructural de C_3S desde el archivo .cif/ guardar el archivo .pcr correspondiente a FullProf.
 - Editar el archivo .PCR y establecer los parámetros para crear un archivo que contenga el gráfico calculado.
 - Ejecutar FullProf a partir de WinPLOTTR para simular el diagrama de difracción/ superponer el diagrama experimental/ Ejecutar FullProf desde WinPLOTTR para simular el patrón de difracción.
- Refinamiento del diagrama experimental usando el método Rietveld
 - Establecer los códigos de refinamiento para todos los parámetros/ número de átomos/ XYZ “Posiciones a refinar” / Cell parameters (abc y ángulos)/ Guardar.
 - En WinPLOTTR / Run wfp2k Rietveld program/ Seleccionar .PCR guardado/ Edit PCR / Refinement.

Desde este paso se inicia la estrategia de refinamiento para ello siempre se realiza:

- Se selecciona que se va a refinar
- Se guarda
- En FullProf program se corre (run)
- Se repite el proceso con otra variable

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

ETAPA 1

4.1 CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA Y QUÍMICA DE LA MATERIA PRIMA.

Se realizó la caracterización de la MP con el objetivo de fijar una composición adecuada (según cada MP) y representativa de los diferentes materiales que componen el nuevo conglomerante y de esta manera, si los resultados posteriores varían no serían atribuibles a este factor.

El estudio mineralógico del clinker es un aspecto importante dentro de la fabricación del cemento ya que más que indicarnos cuantitativamente el porcentaje de fases presentes en el mismo, nos permite saber las condiciones en las que fue elaborado y en las que se encuentra internamente el clinker. Así, por ejemplo, es posible identificar las zonas de cal libre junto a zonas belíticas y con gran cantidad de poros pequeños indicándonos un escaso grado de cocción (Calleja, 1972). Para nuestro caso se toma como variable de control a la fase C_3S , la misma que debe ser mayor a un 55% para que las características resultantes del cemento sean las adecuadas y cumplan con las normas establecidas. De igual manera la cal libre y álcalis no deben sobrepasar el 2 y 1% respectivamente.

Tabla 5: Composición mineralógica promedio del clinker usado en la elaboración del nuevo conglomerante. Fuente: Propia

CLINKER													
Alita			Belita			Celita			C_4AF (Ferrita)	Lime (Cal) (CaO)	Portlandita [Ca(OH) ₂]	Σ Cal Libre (CaO)	Periclase (MgO)
C_3S M1	C_3S M3	ΣC_3S	$C_2S\alpha$	$C_2S\beta$	ΣC_2S	C_3A cúbico	C_3A ortorrom.	ΣC_3A					
48,71	19,03	67,74	0,59	12,46	13,05	5,21	0,41	5,60	10,89	0,88	0,89	1,77	0,07

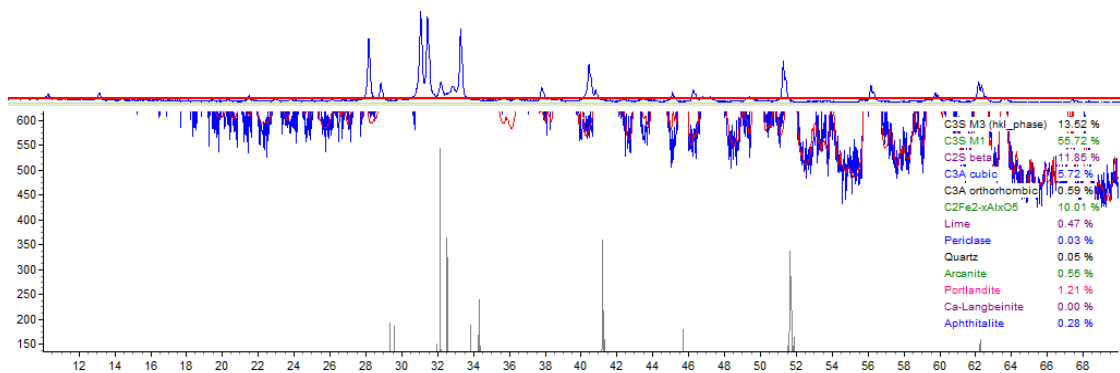


Ilustración 25: Difractograma para el clinker - análisis mineralógico. Fuente: Propia

En la tabla 7 se muestra los resultados obtenidos en el difractograma (ilustración 25) en donde se observa que el porcentaje promedio de la fase C_3S es de 67,74% y que el contenido de cal libre y álcalis es 0,88% y 0,83% respectivamente, lo que se encuentra por debajo del límite establecido.

Si solo existiera clínker en la formulación del cemento este no podría ser trabajado ya que el aluminato tricálcico se hidrata y se endurece rápidamente. El yeso es el encargado de controlar el tiempo de curado (fraguado) permitiendo manipular la mezcla antes de que entre en la etapa de endurecimiento. Dentro de la composición mineralógica se espera tener un porcentaje de *Gypsum* superior al 90% ya que es el encargado de dar las características antes mencionadas. Es por esto que si las fases de Basanita y Anhidrita aumentan considerablemente es debido a la cantidad de agua, que adherida al sistema es escasa y de baja calidad. En la tabla 6 se observa la cantidad de *Gypsum* obtenida por el análisis de difracción (ilustración 26), también se muestra la composición mineralógica del resto de materiales usados, de los cuales se hablará más adelante.

Tabla 6: Composición mineralógica promedio del yeso, ceniza volante, caliza y cal usados en la elaboración del nuevo conglomerante. Fuente: Propia

YESO						CV		CALIZA		HIDROXIDO DE CALCIO			
Gypsum (Yeso) ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$)	Basanita ($CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$)	Anhidrita ($CaSO_4$)	Calcita ($CaCO_3$)	Dolomita ($CaMg(CO_3)_2$)	Cuarzo (SiO_2)	Grado de amorfismo	Cuarzo (SiO_2)	Calcita ($CaCO_3$)	Cuarzo (SiO_2)	Portlandita ($Ca(OH)_2$)	Calcita ($CaCO_3$)	Cuarzo (SiO_2)	Lime (Cal) (CaO)
92,14	2,27	3,40	0,00	0,00	0,15	77,66	4,20	94,61	5,39	91,22	8,36	0,05	0,37

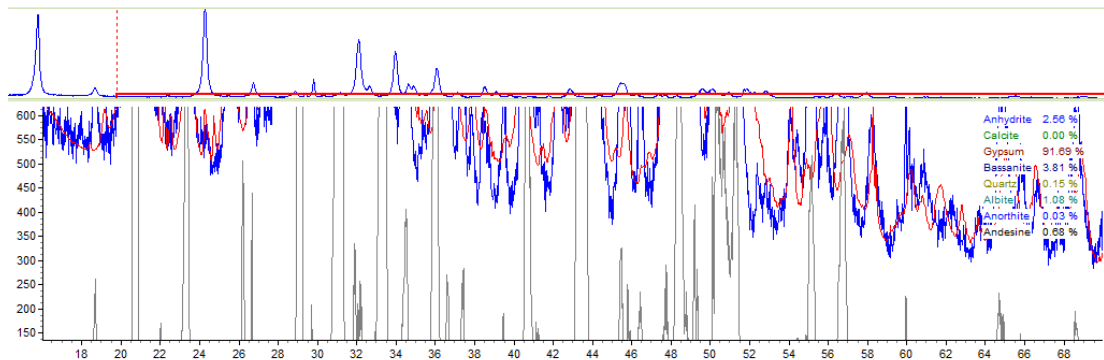


Ilustración 26: Difractograma para el yeso - análisis mineralógico. Fuente: Propia

En la caliza la cantidad de carbonato de calcio (calcita) debe ser mayor al 85% ya que de esta manera aporta con una mayor cantidad de CaO , la misma que potenciará las diferentes fases del clínker durante la molienda. El resultado obtenido fue de 94,61% de calcita.

Para el caso del hidróxido de calcio se requiere que su pureza sea mayor al 90% ya que mientras más pura sea esta, mejores resultados se obtendrán.

Finalmente, al tratarse de un cemento mixto es indispensable el análisis mineralógico (ilustración 27) de la ceniza volante.

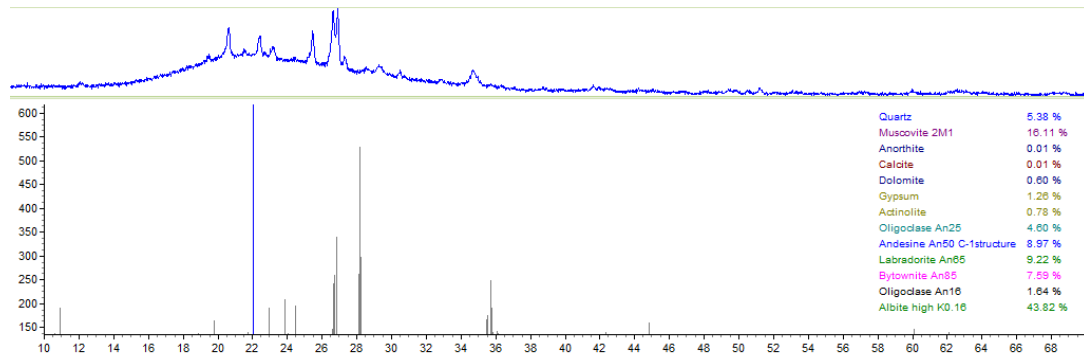


Ilustración 27: Difractograma para la puzolana - análisis mineralógico. Fuente: Propia

La actividad puzolánica se ve relacionada a la fase amorfa de la ceniza volante es por ello que se requiere más del 70% de esta fase, esto se debe a que mientras más irregular sean las partículas de la ceniza volante, mayor será el acoplamiento que permita a las partículas de los otros minerales.

Los resultados que se muestran en la tabla 7 demuestran que las materias primas usadas para la elaboración del nuevo conglomerante son ricas en los óxidos necesarios para la formación de las diferentes fases que actúan en las propiedades cementantes.

Tabla 7: Determinación de la composición química promedio (óxidos) de las materias primas por FRX. Fuente: Propia

ID MUESTRA	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	Cl	P ₂ O ₅
CLINKER	62,75	18,93	4,29	2,68	1,86	0,88	1,02	0,39	0,20	0,29	0,26
YESO	33,40	5,25	1,16	0,26	36,98	0,33	0,84	0,22	0,05	0,76	-
CALIZA	64,07	8,85	1,95	1,05	0,28	0,85	0,29	0,30	0,12	0,36	0,45
CV	2,87	63,44	12,86	2,32	0,18	0,73	4,37	3,57	0,33	0,32	-
CH	78,38	3,71	0,69	0,53	0,20	0,74	0,29	0,06	0,11	0,38	0,22

El clinker, la caliza y el yeso usadas para la formación del OPC demuestran poseer las cantidades adecuadas de cal, sílice, alúmina y óxido de hierro. Cada uno de ellos aportando en mayor o menor cantidad dichos óxidos. Por otra parte, CV es rica en Si₂O lo que ayudará al conglomerante a potenciar las fases de C₂S y C₃S

respectivamente, que como ya se sabe son fases encargadas de aumentar las resistencias iniciales.

El análisis del hidróxido de calcio muestra un alto contenido en CaO , con este resultado se puede asegurar que este material es rico en Ca(OH)_2 ya que su predecesor es superior al 75%.

Finalmente, en la tabla 7 también se muestra óxidos menores o fases menores como la periclase (MgO), TiO_2 , P_2O_5 , Na_2O y K_2O que no sobrepasan un pequeño porcentaje de la masa total del material, pero que están presentes. Dentro de estos óxidos menores son considerados relevantes los óxidos de sodio y de potasio, conocidos como álcalis, ya que al reaccionar con algunos agregados dificultan algunas propiedades del cemento.

Control de humedades iniciales y finales de las materias primas.

El control de humedades iniciales permite establecer una molienda óptima (proceso en vía seca) ya que si la muestra permanece húmeda ocasionará problemas en la molienda, haciendo que el material se adhiera en las bolas del molino, dificultando el choque de las mismas y por lo tanto la disgregación del material.

Tabla 8: Medición de humedad inicial y final de las materias primas y el nuevo conglomerante. Fuente: Propia

INICIAL (MUESTREO)						FINAL (DE TRABAJO)					
	peso crisol (g)	peso muestra (g)	peso crisol + muestra seca (g)	peso muestra seca (g)	% Humedad		peso crisol (g)	peso muestra (g)	peso crisol + muestra seca (g)	peso muestra seca (g)	% Humedad
CLINKER	—	—	—	—	—	CLINKER	—	—	—	—	—
PUZOLANA	68,5756	10,0010	77,2591	8,6835	15,17	PUZOLANA	64,1106	10,0534	74,1446	10,0340	0,19
CALIZA	68,5858	10,1147	78,5943	10,0085	1,06	CALIZA	64,1049	10,0255	74,0487	9,9438	0,82
YESO	69,1732	10,0038	78,4082	9,2350	8,32	YESO	69,9234	10,0780	79,9230	9,9996	0,78
CAL	63,8246	10,0500	73,8676	10,0430	0,07	CAL	63,8246	10,0500	73,8676	10,0430	0,07

Las humedades finales para el trabajo (tabla 8) se establecieron por debajo del 1% permitiendo optimizar la molienda y por ende la obtención de una mejor finura.

Hay que tener presente que esta medida también permite saber el contenido de agua presente en el conglomerante y según esto tomar en cuenta la adición de agua que permitirá la adecuada hidratación de las partículas de la mezcla, permitiendo establecer una adecuada relación agua/cemento. La humedad promedio del nuevo conglomerante fue de 0,47 %.

ETAPA 2

Determinación de la finura óptima de las materias primas para la obtención del nuevo conglomerante.

La determinación de finura es un aspecto clave dentro de la elaboración de nuevos conglomerantes ya que es uno de los factores que determina la resistencia del material. Mientras más alta sea la finura más rápida será la hidratación y por ende también aumentará el calor de hidratación, por lo que hay que tener en cuenta que esta variable no puede sobrepasar una finura determinada (parámetros que la empresa determinó según el cemento que se elabore) ya que si es demasiado fino provoca la meteorización del cemento y por otro lado incursiona en gastos elevados de molienda para la empresa.

De acuerdo a lo expuesto en la introducción, las partículas de cemento de más de 45 μm son difíciles de hidratar y las mayores de 75 μm no se hidratan completamente, considerando lo anterior, se estableció que la finura del 80% del total de partículas debe ser menor a 45 μm .

*Tabla 9: Determinación de la finura de las MP y las diferentes relaciones CH/CV.
Fuente: Propia*

ID MATERIAL	Particle - Size Distribution (μm)			Retained ASTM 325 (%)					BLAINE			
	DV (0.1)	DV (0.5)	DV (0.9)	Masa (g)	Retenido (g)	Factor de corrección	Retenido corregido (%)	Pasante (%)	MASA (g)	INTERVALO DE TIEMPO (s)	Factor de flujo de tiempo (\sqrt{T})	SUPERFICIE ESPECÍFICA (m^2/Kg)
OPC	0,66	7,54	30,44	1,0104	0,1448	16,11	14,331%	85,669%	2,5119	31,0000	5,57	2805,2
CENIZA VOLANTE	0,75	4,75	22,40	1,0088	0,1022	11,37	10,131%	89,869%	2,5109	42,0000	6,48	3296,5
CAL HIDRATADA	0,83	10,31	31,11	1,0096	0,2383	26,52	23,603%	76,397%	2,5147	23,0000	4,80	3483,8
CH/CV A1	0,90	6,49	31,38	1,0356	0,2066	22,99	19,950%	80,050%	2,5136	27,0000	5,20	3081,2
CH/CV A2	0,90	6,39	31,06	1,0291	0,1278	14,22	12,419%	87,581%	2,5187	29,0000	5,39	2798,1
CH/CV A3	0,89	5,15	22,03	1,0853	0,0717	7,98	6,606%	93,394%	2,5111	49,0000	7,00	2625,9
CH/CV A4	0,83	4,46	18,23	1,0231	0,3076	34,23	30,065%	69,935%	2,5108	20,0000	4,47	3216,3

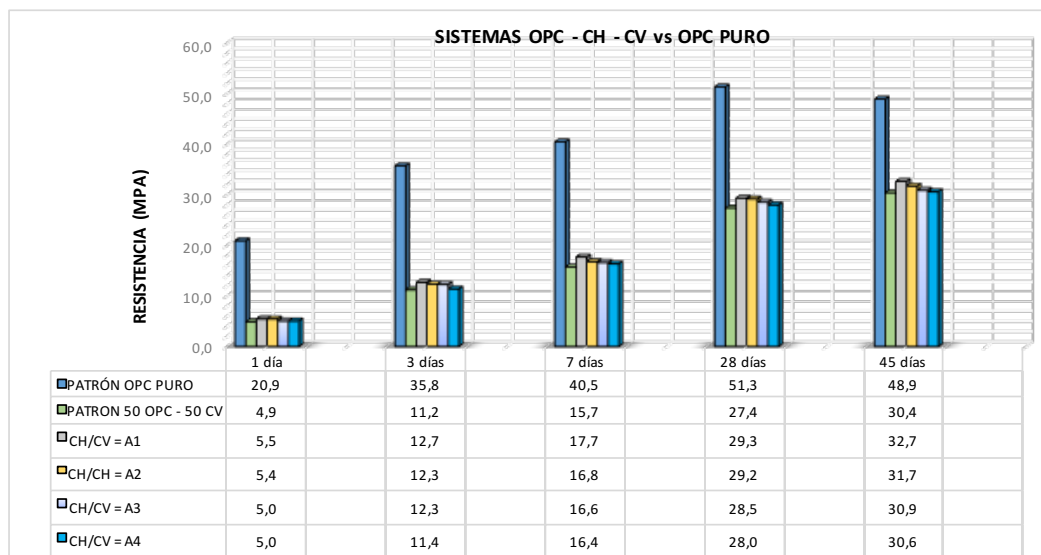
Se realizó la determinación de la finura para el OPC y para cada una de las relaciones CH/CV y con los datos obtenidos (tabla 9), se optimizó el sistema de molienda debido a que cuanto más fino es el conglomerante, más rápidamente reacciona, principalmente la finura del Cemento Pórtland que aumenta significativamente la resistencia del sistema a compresión a corto plazo, y en menor medida, a largo plazo. Según el método de Blaine se obtuvo una superficie específica promedio entre el OPC y la relación CH/CV A1 de 278,7 m^2/Kg equivalente a un 83% de pasante en la malla

de 45 μm , con lo que se demuestra que la reactividad del nuevo conglomerante es adecuada en función de la finura.

ETAPA 3

4.2 EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO FÍSICO (RELLENO) Y QUÍMICO (PUZOLÁNICO) DEL HIDRÓXIDO DE CALCIO RESPECTO A SISTEMAS DE CEMENTO PÓRTLAND PURO Y CEMENTO PÓRTLAND PUZOLÁNICO, CON RELACIONES CH/CV A1, A2, A3 Y A4.

De los datos expuestos (gráfica 1) y en función a lo expuesto en la introducción, se concluye que el efecto físico de los granos más finos en donde se obtienen los procesos de refinamiento de poro y grano, atribuibles a CV y CH, optimiza el ensamblaje en el interior de la pasta cementante y reduce el efecto pared en la zona de transición árido – pasta.



*Gráfica 1: Evaluación de las resistencias de las diferentes relaciones CH/CV.
Fuente: Propia*

Respecto al efecto químico, al existir una reducción significativa de concentración de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se incrementa la disolución del ión Ca^{+2} de las partículas del Cemento Pórtland, en consecuencia, el silicato disuelto de la ceniza volante reacciona directamente con el gel C – S – H que habrá culminado su formación, en lugar de reaccionar con la portlandita. Considerando que el efecto puzolánico depende de ciertas características puzolánicas como la composición mineralógica, superficie

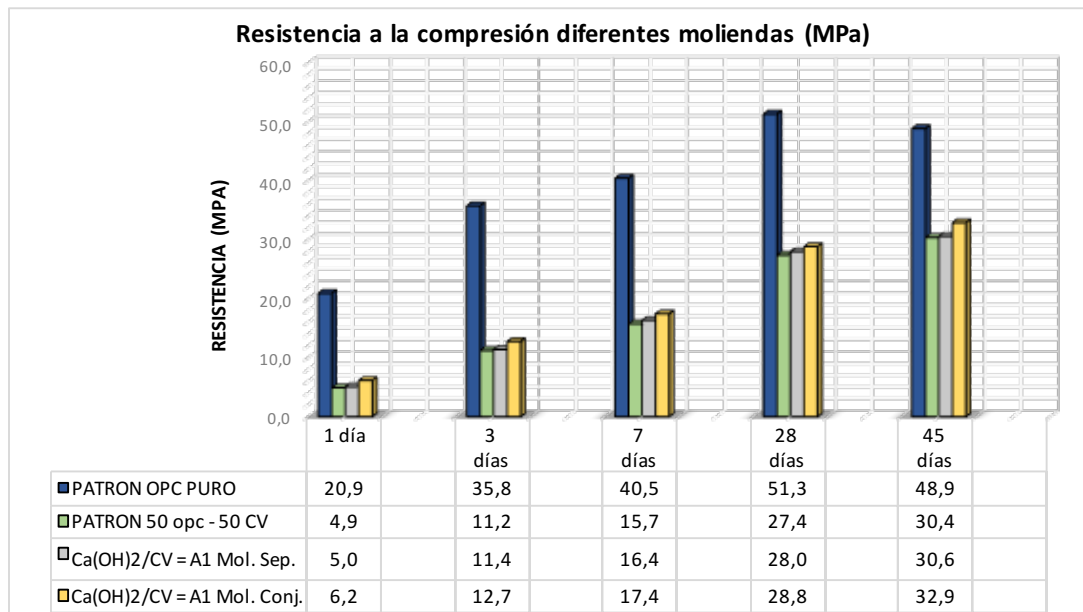


específica, relación cal – puzolana en la mezcla, y la temperatura de reacción; las diferencias respecto a las resistencias obtenidas del sistema solo con OPC, son bajas y tienen un desarrollo lento. Muy diferente respecto al sistema OPC puzolánico en donde las diferencias en cuanto a resistencia son leves pero superiores a las del patrón de referencia, esto considerando las edades tempranas (hasta los 7 días) en donde el hidróxido de calcio potencializa el efecto puzolánico. A partir del 7mo día se manifiesta el efecto puzolánico incrementándose considerablemente las resistencias, de tal manera que se reduce las diferencias respecto al Patrón OPC y se aumenta las mismas respecto al OPC puzolánico.

4.3 EVALUACIÓN DEL IMPACTO EN EL SISTEMA DE MOLIENDA SEPARADA Y CONJUNTA DE CAL Y CENIZA VOLANTE, RESPECTO A SISTEMAS DE CEMENTO PÓRTLAND PURO Y CEMENTO PÓRTLAND PUZOLÁNICO.

En esta fase se evaluó la influencia que tiene el tipo de “molienda” dentro de las propiedades de resistencia del material, se consideró la molienda conjunta de una de las relaciones CH/CV A1, buscando optimizar la finura, mejorar la homogeneidad del sistema y en consecuencia aumentar la reactividad de los componentes.

En primera estancia se realizó la molienda por separado de los diferentes componentes de la relación CH/CV y al evidenciar una gran cantidad de partículas de difícil dispersión con posterior formación de grumos durante el amasado convencional, se trabajó en una molienda conjunta de la relación CH/CV, cuyos resultados (gráfica 2) mejoran en 1 MPa a los obtenidos para las resistencias de la molienda separada. Se usan como patrones de referencia al OPC puro y una relación 50:50 de OPC y CV, como era de esperar los resultados obtenidos de la relación CH/CV no superan a los del patrón puro, pero si a los de la relación OPC-CV, demostrando la gran influencia que ofrece la adición de CH a la mezcla.



Gráfica 2: Evaluación de resistencias del sistema CH/CV A1 por molienda separada y molienda conjunta. Fuente: Propia

4.4 ESTUDIO DE LAS PRESTACIONES QUE PUEDEN OFRECER LOS SISTEMAS OPC – CH/CV A1 VARIANDO LA RELACIÓN AGUA/CONGLOMERANTE.

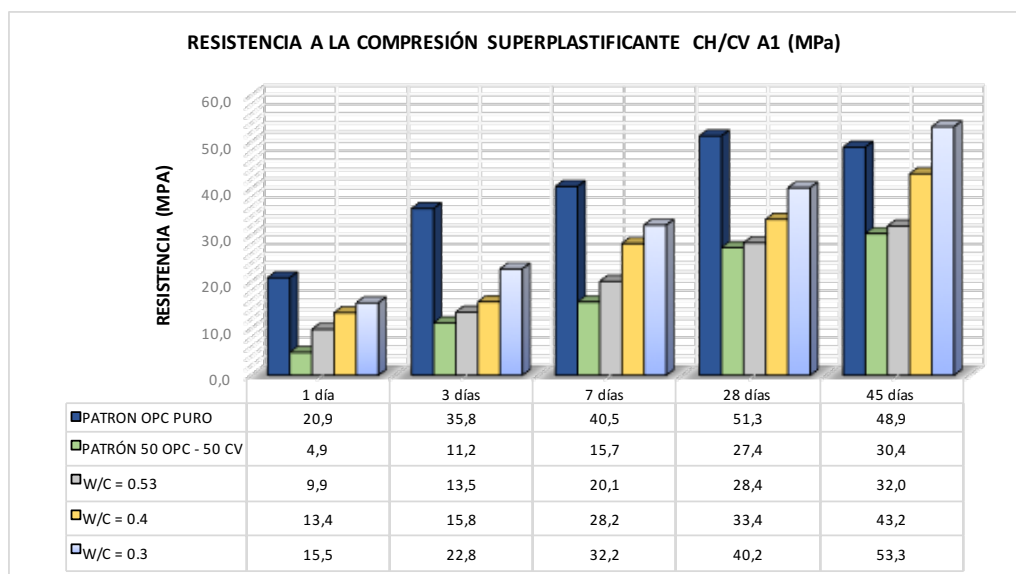
La relación agua/cemento (w/c) representa un parámetro de gran importancia dentro de la elaboración del hormigón, ya que va ser la encargada de formar el gel C – S – H que va a acoplar los áridos finos y gruesos durante el endurecimiento del hormigón, estudios han demostrado que ha menor cantidad de agua, es decir menor relación w/c, más favorables serán las propiedades de la pasta endurecida, principalmente la resistencia que resulta de ser inversamente proporcional a la relación w/c, ya que mientras menos sea esta relación la resistencia aumenta considerablemente. (Bautista, 2015) (Liu, Huang, & Zhang, 2018)

Sabiendo esto y según los datos mostrados en la tabla 10, se puede observar que las relaciones w/c para las mezclas realizadas son relativamente altas, superando el 0,5, lo que incurriría en resistencias bajas, por lo que se considera necesario el uso de un aditivo (superplastificantes) para regular esta relación, manteniéndole en un óptimo de 0,3 o 0,4. Esto se realiza a nivel de laboratorio para mejorar la reología del sistema

ya que el uso de estos aditivos permite la separación de partículas y así un mejor contacto con el agua. A nivel industrial se prefiere ajustar la finura de la molienda que, si bien representa un gasto extra, permite optimizar el uso de agua.

*Tabla 10: Relación agua/cemento (w/c) para cada una de los sistemas.
Fuente: Propia*

ID Ensayo	Masa agua (g)	Masa Cemento (g)	Relación W/C
OPC	565	1000	0,565
OPC – CH/CV A1	600		0,6
OPC – CH/CV A2	585		0,585
OPC – CH/CV A3	582		0,582
OPC – CH/CV A4	583		0,583



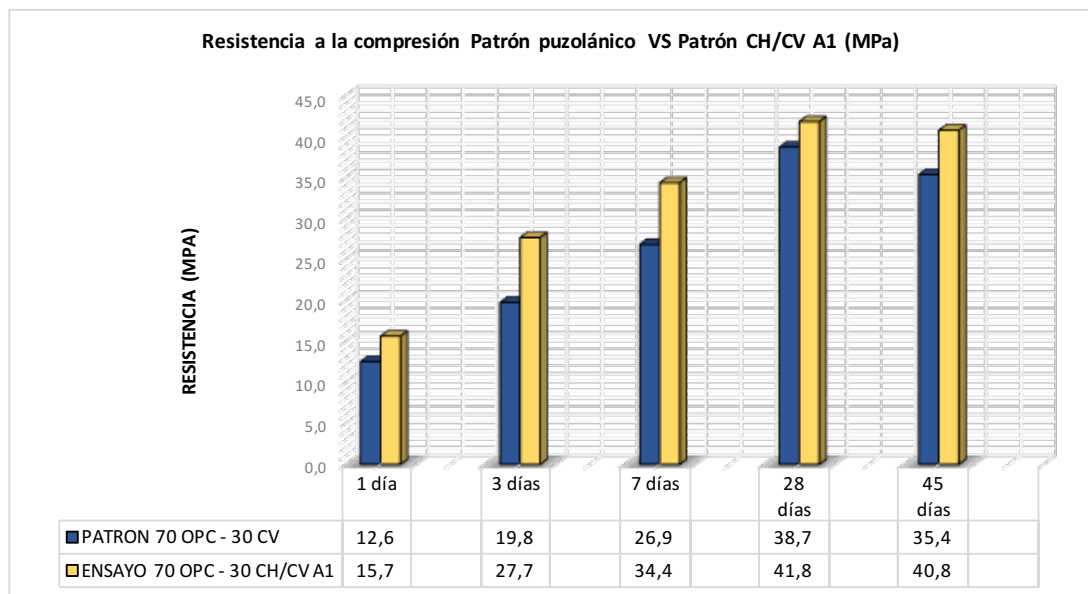
Gráfica 3: Evaluación de las resistencias de la relación CH/CV A1 al modificar la relación w/c. Fuente: Propia

Se sabe que cuando se emplean relaciones w/c bajas, la contribución de la ceniza volante a la resistencia, a corto plazo, es mayor que en sistemas con mayor relación w/c. También, disminuye su fluidez y trabajabilidad y aumenta su durabilidad ya que al poseer menos cantidad de agua el sistema presenta menos porosidad (poros por donde ingresan los agentes agresivos). Esto se observa en la gráfica 3, en donde se demuestra que a menor cantidad de agua mejor es su resistencia a la compresión llegando hasta superar al patrón puro de OPC.

La reactividad de la cal hidratada o cal apagada, respecto a los sistemas Cemento Pórtland puzolánicos son evidentes debido a que funciona como un fino inerte, de

manera similar a los finos calizos, mejorando la resistencia mecánica del sistema a corto plazo.

Como se evidenció anteriormente, en sistemas ternarios, cuando están saturados de finos (CV), la adición de cal hidratada, aparentemente, produce un leve efecto sobre la resistencia mecánica, sin embargo, la adición en sistemas binarios OPC – puzolana la adición de la cal mejora siempre la resistencia mecánica a todas las edades como se muestra en la siguiente figura:



Gráfica 4: Evaluación de la resistencia. Comparación de un patrón puzolánico vs un patrón CH/CV A1. Fuente: Propia

4.5 ENSAYOS COMPLEMENTARIOS REALIZADOS AL NUEVO CONGLOMERANTE: ANALISIS QUÍMICO Y MINERALÓGICO, TIEMPO DE FRAGUADO, CONTENIDO DE AIRE, EXPANSIÓN EN AUTOCLAVE Y BARRAS DE MORTERO Y DENSIDAD.

- *Conglomerante alternativo. Caracterización por difracción y fluorescencia de rayos X.*

La norma INEN 152 no establece el rango de permisión para cada una de las fases en el cemento I y IA, pero por requisitos de calidad y propiedades físico químicas del nuevo conglomerante, se busca que la cantidad de C_3S , C_2S , C_3A y C_4AF

siempre sean mayor, estableciéndose como composición mineralógica promedio (ilustración 28) a la determinada en la tabla 11.

*Tabla 11: Composición mineralógica promedio del nuevo conglomerante.
Fuente: Propia*

CONGLOMERANTE													
Alita			Belita			Celita			C ₄ AF (Ferrita)	Lime (Cal) (CaO)	Portlandita [Ca(OH) ₂]	Σ Cal Libre (CaO)	Periclase (MgO)
C ₃ S M1	C ₃ S M3	Σ C ₃ S	C ₂ S α	C ₂ S β	Σ C ₂ S	C ₃ A cúbico	C ₃ A ortorom.	Σ C ₃ A					
33,26	7,13	40,38	0,01	9,48	9,49	4,05	0,13	4,17	7,03	0,00	9,28	2,31	0,09

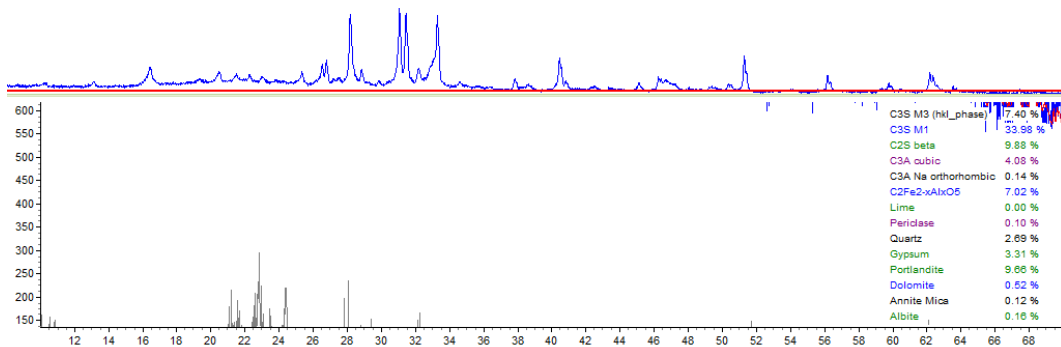


Ilustración 28: Difractograma para el nuevo conglomerante - análisis mineralógico. Fuente: Propia

El análisis químico del conglomerante (tabla 12) muestra un alto porcentaje de cal, silicatos y aluminosilicatos pertenecientes a las diferentes fases del cemento, por lo que se establece una composición de óxidos necesarios para la obtención de este conglomerante.

Tabla 12: Determinación de la composición química promedio (óxidos) de la relación CH/CV A1 y el nuevo conglomerante. Fuente: Propia

ID MUESTRA	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	Cl ⁻	P ₂ O ₅
CH/CV A1	15,30	52,13	11,11	2,21	0,35	0,85	3,67	2,92	0,28	0,33	-
CONGLOMERANTE	37,16	37,76	8,21	2,35	1,75	0,83	2,66	1,64	0,23	0,32	-

Como se mencionó en el apartado 4.1. Cada óxido otorga diferentes propiedades al cemento, es por ello que hay que procurar que dicho conglomerante aumente en óxidos principales y disminuya en óxidos menores que puedan afectar las propiedades cementantes del mismo. También se observa que el aumento de portlandita en el nuevo conglomerante es relativamente significativo lo que ayuda a tener una reserva alcalina que sirve como protector de armaduras al mantener el pH del hormigón superior a 12. Por otro lado, la cantidad de álcalis presentes en el conglomerante no son de gran importancia, por lo que se considera que no afectaran considerablemente a las formas más reactivas de sílice (estructura



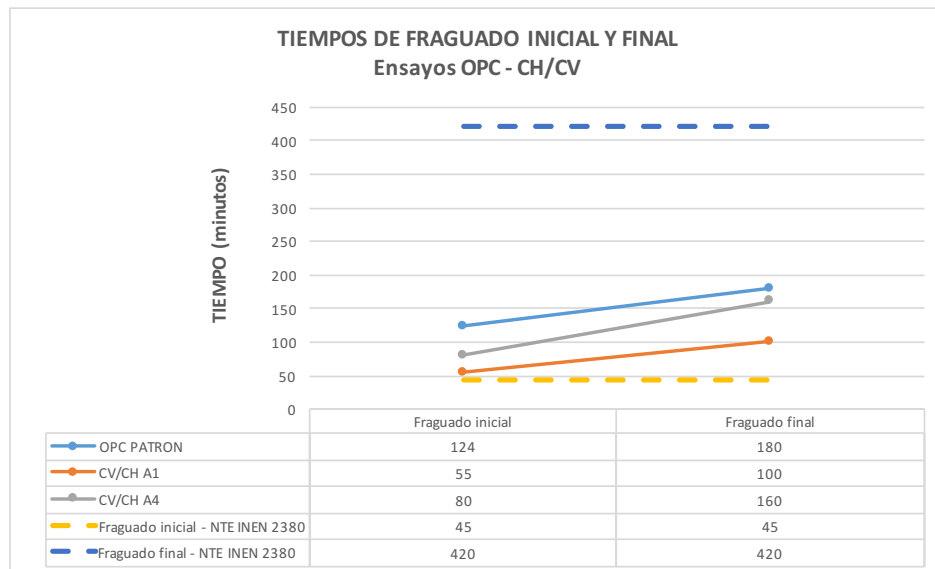
desordenada) presente en los áridos del hormigón, por lo que la expansión del mismo se desarrollara de forma normal.

Según la norma NTE INEN 152 (Tabla 1. Requisitos Químicos), en donde se establece los requisitos para los diferentes tipos de cemento se pudo corroborar el cumplimiento de las cantidades de cada óxido para el nuevo conglomerante, adecuándose a lo que la norma estipula, en donde se hace énfasis en el porcentaje de MgO y SO_3 sea inferior a 6% y 3% respectivamente.

- *Tiempo de fraguado*

Se comprobó que adicionar 50% de ceniza volante a la composición del cemento reduce ligeramente la cantidad de agua necesaria con relación a si solo se usara cemento puro, esto se debe a la geometría de la ceniza volante molida que permite la trabajabilidad del sistema. Como se observó en el apartado anterior el uso de cal hidratada incrementa el consumo de agua. Por lo general la relación w/c incrementa mientras mayor sea la adición de $Ca(OH)_2$.

En la gráfica 5 se muestra los resultados del ensayo de inicio y fin de fraguado para dos de las relaciones CH/CV comparadas con los resultados obtenidos para el OPC puro. Aquí, se puede destacar que los fraguados iniciales para las relaciones A1 y A4 son relativamente similares comparadas con el patrón, pero se diferencian en el fraguado final en donde sus valores se alejan. En ambos casos se consigue la reducción del tiempo de fraguado, pero es notable enfatizar que mientras mayor sea la adición de hidróxido de calcio en el sistema, el tiempo final de fraguado aumenta considerablemente.

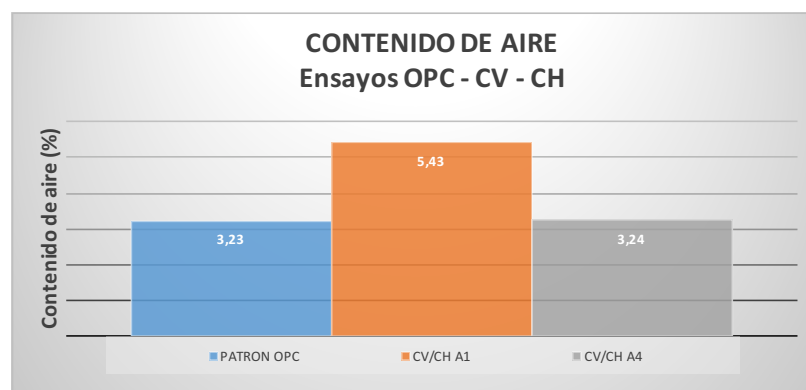


Gráfica 5: Influencia del hidróxido de calcio en el principio y final del fraguado. Fuente: Propia

La disminución del tiempo de fraguado se puede atribuir al fenómeno de nucleación que favorece la combinación de los hidratos en las primeras horas, al presentar una gran superficie específica debido al CH adicionado, permitiendo el endurecimiento de la mezcla.

- *Contenido de aire*

El contenido de aire determinado para las relaciones A1 y A4 se encuentra por debajo de lo establecido en la norma NTE INEN 152 la misma que establece que el valor máximo debe ser 12%. Así mismo se observa en la gráfica 6 que los resultados obtenidos son similares a los del patrón de OPC por lo que se concluye que la adición de CH no afecta en el contenido de aire del mortero.

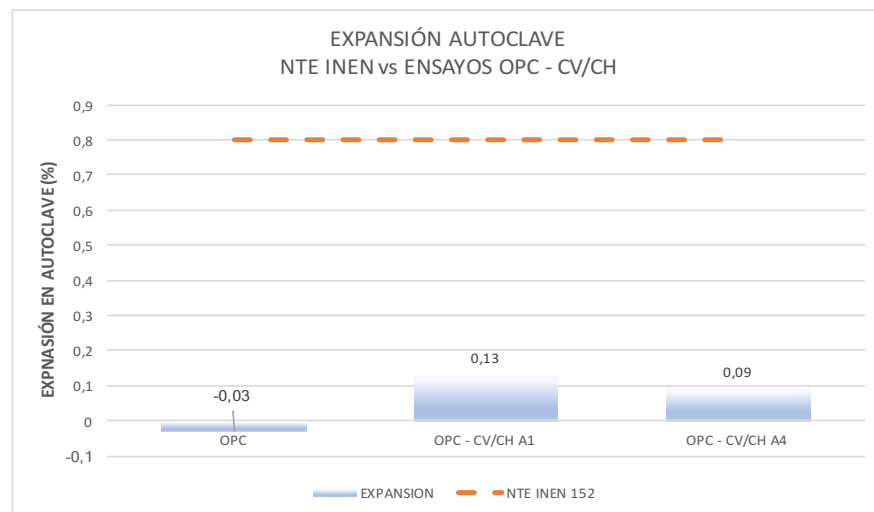


Gráfica 6: Contenido de Aire. Ensayos OPC, OPC-CH/CV. Fuente: Propia

- *Expansión en autoclave*

Este ensayo se basa en la determinación de forma acelerada de la expansión que experimentará el cemento al formar mortero u hormigón, cuando se haya sometido durante largo tiempo a condiciones de humedad permanente o variable. (Veronelli, 1972) Cabe señalar que este ensayo se usa sólo como referencia ya que los resultados obtenidos no pueden ser comprobables con el comportamiento del cemento en condiciones de trabajo normal.

La gráfica 7 muestra los datos obtenidos para una muestra patrón de OPC y las relaciones CH/CV A1 y A4, en donde se observa muy por debajo de lo establecido por la norma NTE INEN 152, lo que indica la estabilidad del mortero u hormigón en condiciones variables de humedad y temperatura.

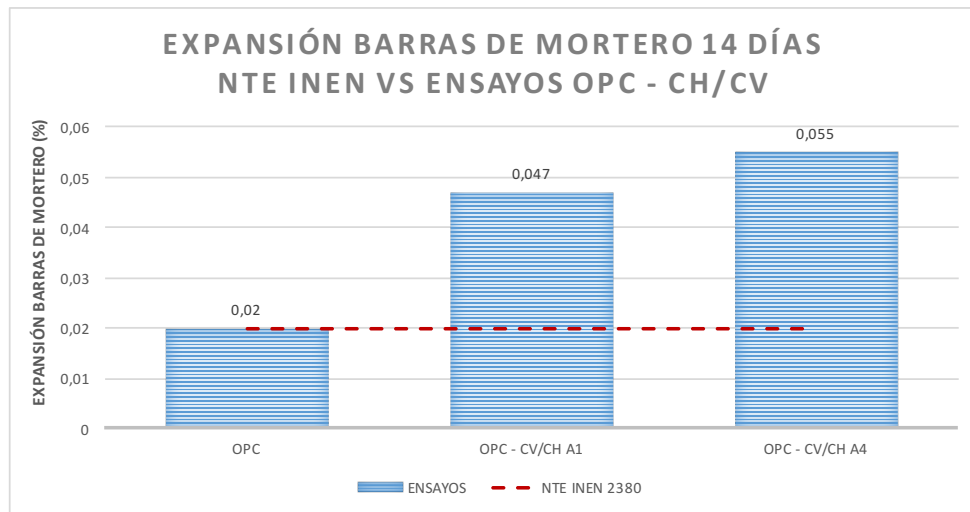


Gráfica 7: Ensayo de expansión en autoclave. OPC, OPC-CH/CV. Fuente: Propia

- *Expansión en barras de mortero 14 días*

El ensayo es utilizado para conocer la expansión que sufre una barra de mortero después de 14 días al estar almacenada en agua. La expansión debe básicamente al contenido de sulfato de calcio presente en el cemento, si este es excesivo el mortero tiende a presentar expansión. En la gráfica 11 se muestra los resultados obtenidos en el ensayo para una muestra patrón y las relaciones CH/CV A1 y A4. Se observa que la expansión es significativa comparada con lo que establece la norma NTE INEN 2380 que es de 0,02%; como se mencionó anteriormente, esto se puede deber a la gran cantidad de sulfato cálcico presente

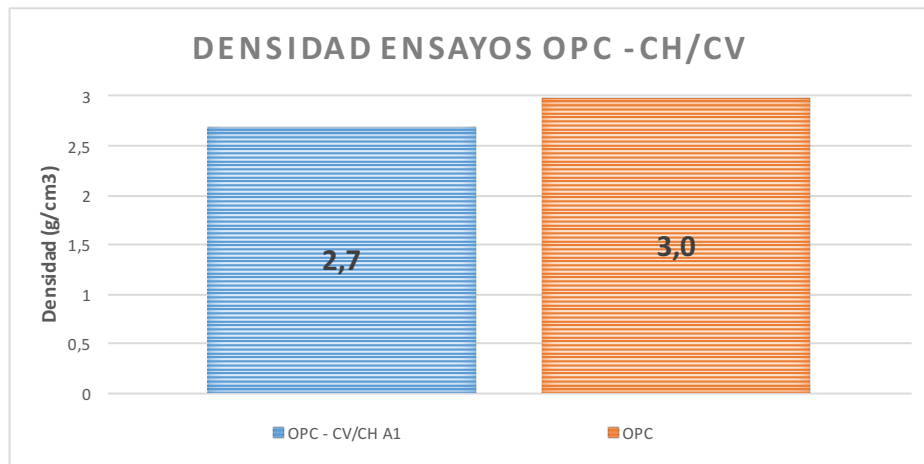
en la muestra o por otra parte a las condiciones de secado a la que es sometida la probeta antes de ser sumergida al agua lo que provoca que la misma se rompa provocando errores durante la medición de la expansión.



Gráfica 8: Ensayo expansión en barras de mortero 14 días. OPC, OPC-CH/CV.
Fuente: Propia

- *Densidad*

Para el cálculo de la densidad se usa el método establecido en la norma 156 (Le Chatelier), por lo general los valores de la densidad para el Cemento Pórtland oscilan de 3 - 3,15 g/cm³ y para cementos con adiciones la densidad disminuye debido a la reducción del clinker, es por ello que el nuevo conglomerante presentó una densidad de 2,7 g/cm³ (gráfica 9), lo que indica la notable sustitución de clinker por el aglomerante CH/CV. Cabe señalar que el valor de la densidad está directamente relacionado con la finura, ya que de esté dependerá que el cemento este demasiado suelto o se compacte significativamente.



Gráfica 9: Ensayo de densidad. OPC, OPC - CH/CV. Fuente: Propia

4.6 Análisis de la viabilidad económica

El análisis de la viabilidad económica dentro de una empresa es indispensable al momento de implementar una nueva idea o emprendimiento ya que este nos permite evaluar la rentabilidad del proyecto, vista desde el punto económico.

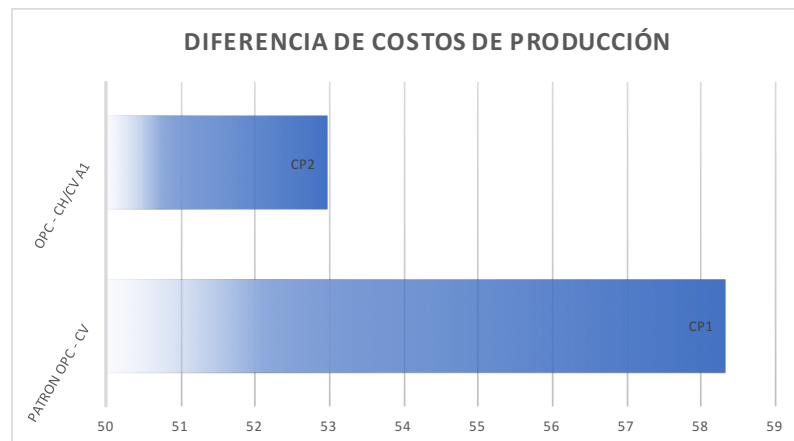
En este caso, por motivos de confidencialidad de la empresa no puede mostrar resultados numéricos, es por ello que la tabla 13 se muestra un balance de costos general para cada uno de los conglomerantes.

Tabla 13: Balance de costos para la producción del cemento actual y del nuevo conglomerante. Fuente Propia

MEZCLA	Dosis	Clinker	CV	Caliza	Yeso	CH	Total (\$)
OPC	0,70	x	0,00	y	z	0,00	OPC
CV	0,30	0,00	CV	0,00	0,00	0,00	CV
PATRON OPC - CV	1,00	x	CV	y	z	CH	CP1
MEZCLA	Dosis	Clinker	CV	Caliza	Yeso	CH	Total (\$)
OPC	0,50	x	0,00	y	z	0,00	OPC
CH/CV A1	0,50	0,00	CV	0,00	0,00	CH	CH/CV
OPC - CH/CV A1	1,00	x	CV	y	z	CH	CP2

Con los datos de compra de cada materia prima se realizó el balance económico para cada una de las dosificaciones, las mismas que dieron como resultado un valor de producción CP1 y CP2 para el cemento actual y el nuevo conglomerante respectivamente. La diferencia entre estos dos valores (gráfica 10) es aproximadamente 10% lo que indica según lo establecido por la empresa, que el nuevo conglomerante es viable económicamente. Además, se considera que esta diferencia porcentual se puede aumentar al disminuir el precio de compra del

hidróxido de calcio, la misma que corre por cuenta de la empresa al momento de realizar las negociaciones con la planta suministradora de dicho aditivo.



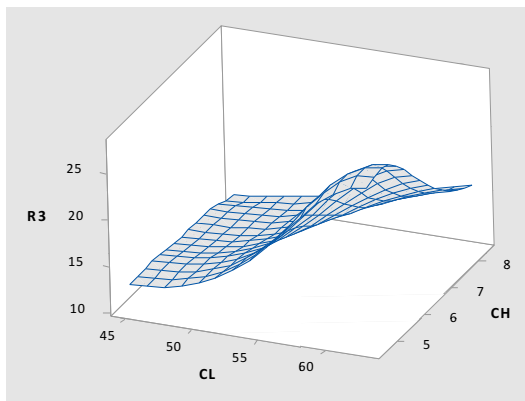
Gráfica 10: Diferencia de costos de producción entre los diferentes conglomerantes. Fuente Propia.

La producción del nuevo conglomerante ofrece ganancias de \$6/Tonelada, lo que equivaldría a una ganancia anual de aproximadamente 2 millones de dólares para la empresa, lo que resulta muy atractivo de considerar.

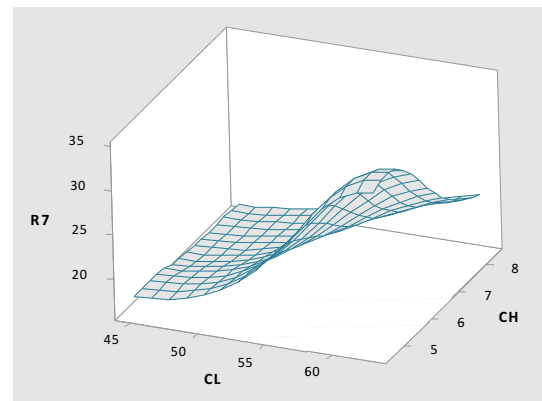
ETAPA 4

4.7 OPTIMIZACIÓN DEL NUEVO CONGLOMERANTE MEDIANTE EL USO DE MINITAB.

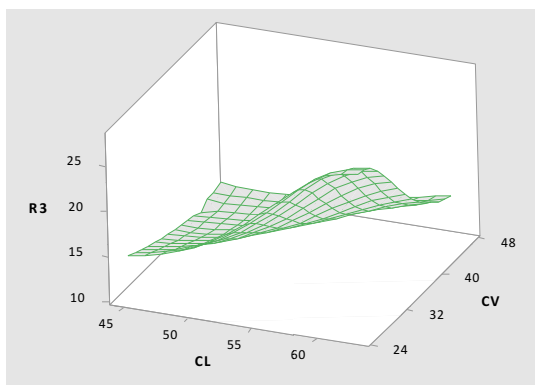
Para la optimización del conglomerante mediante el uso de MINITAB se puede apreciar las gráficas de superficie que, para los datos obtenidos experimentales a las edades del 3er y 7mo día, la tendencia de las gráficas para R_3 y R_7 siguen un mismo comportamiento, en donde la resistencia (R) es inversamente proporcional a la cantidad de CV y CH usadas. Como ya se sabe la cantidad de OPC, influenciado principalmente por el clinker (CL) interviene en gran medida en el desarrollo de resistencias. Esto explica la similitud entre la gráfica 11, 12, 13 y 14 en donde se observa que mientras mayor sea la cantidad de CL mejores resultados de resistencia se obtendrán, siempre y cuando se tenga en consideración la relación CH/CV.



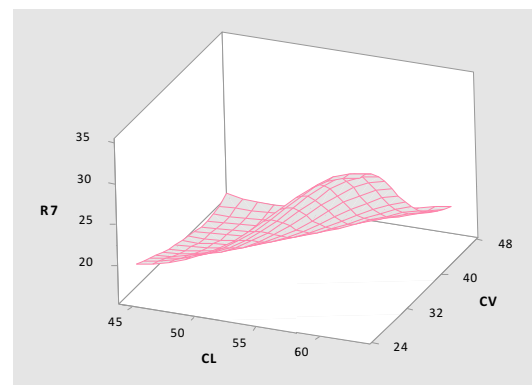
Gráfica 11: Superficie de respuesta R_3 vs. CH. CL.



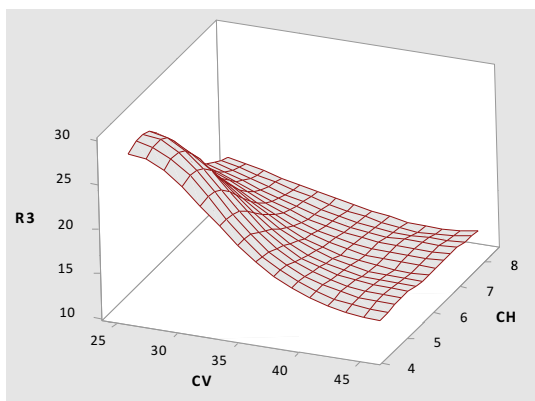
Gráfica 12: Superficie de respuesta R_7 vs. CH. CL.



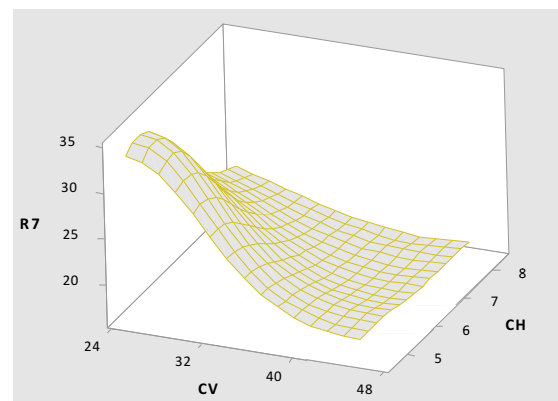
Gráfica 13: Superficie de respuesta R_3 vs. CV. CL.



Gráfica 14: Superficie de respuesta R_7 vs. CV. CL.



Gráfica 15: Superficie de respuesta R_3 vs. CH. CV.



Gráfica 16: Superficie de respuesta R_7 vs. CH. CV.

Fuente: Propia

Regresión de superficie de respuesta.

Con los datos obtenidos en el ensayo de resistencia a la compresión (tabla 14) se realizó el análisis de superficie de respuesta para cada una de las edades del ensayo, debido a que cada edad es independiente una de otra, las ecuaciones obtenidas también lo son y solo servirán para encontrar la relación en dicha edad.

Tabla 14: Datos usados para el análisis de superficie de respuesta. Fuente: Propia

OPC (KG)	ADICIONES (KG)		RESISTENCIAS A DIFERENTES EDADES (DIAS)			
	CH	CV	1	3	7	28
70	PATRON		15,70	27,70	34,40	41,80
50	A4		5,00	11,40	16,40	28,00
50	A3		5,00	12,30	16,60	28,50
50	A2		5,40	12,30	16,80	29,20
50	A1		5,50	12,70	17,70	29,30

Es necesario mencionar que el cemento al ser una mezcla que contiene una gran composición química y mineralógica presenta un comportamiento cambiante en sus características físicas, es por ello que los modelos que a continuación se presentan están establecidos para un rango determinado de la adición CH/CV, en donde siempre debe haber una cantidad de CH y CV, ya que el modelo fue desarrollado para cementos mixtos.

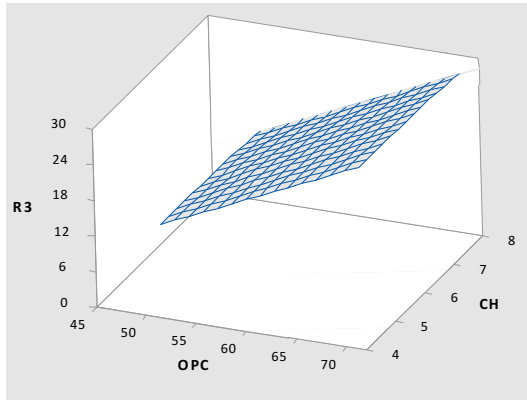
De la relación establecida anteriormente se obtiene una desviación de $\pm 6\%$ para el modelo, es decir:

$$\frac{CH}{CV} = (A\% - Z\%) \pm 6\%$$

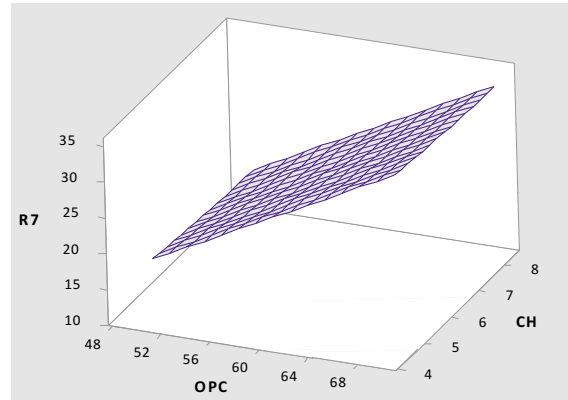
Se presenta los modelos establecidos para las edades de 1, 3, 7 y 28 días, siendo los más representativos el 3er y 7mo día que, según lo revisado en la teoría y los resultados obtenidos experimentalmente, el CH influye en las resistencias tempranas (3 día), mientras que el efecto puzolanico de CV aparece a partir del 7mo día.

Tabla 15: Regresión de superficie de respuesta para resistencia a la compresión: R vs. OPC. CH. CV. función CH

EDAD (días)	MODELO MATEMÁTICO	R ²
1	$R_1 = -19,94 + 0,5114 \text{ OPC} + 0,043 \text{ CH} - 0,0149 \text{ CH}^2$	0,9981
3	$R_3 = -27,63 + 0,7497 \text{ OPC} + 1,137 \text{ CH} - 0,1136 \text{ CH}^2$	0,9989
7	$R_7 = -20,827 + 0,847257 \text{ OPC} - 1,1164 \text{ CH} + 0,06004 \text{ CH}^2$	1
28	$R_{28} = -4,91 + 0,6228 \text{ OPC} + 1,25 \text{ CH} - 0,1253 \text{ CH}^2$	0,9981



Gráfica 17: Superficie de respuesta R_3 vs. CH. OPC. Modelo matemático



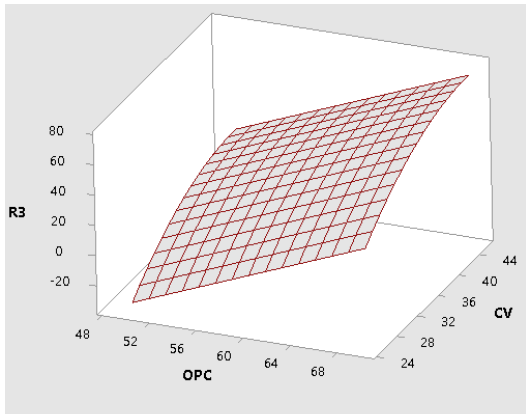
Gráfica 18: Superficie de respuesta R_7 vs. CH. OPC. Modelo matemático

MINITAB encuentra la relación entre los diferentes componentes del sistema, en caso de que los componentes no influyan en la respuesta buscada los descarta, es por ello que en este caso se obtiene modelos matemáticos en función de CH (tabla 15) y CV (tabla 16) individualmente ya que el programa encuentra una mejor correlación (R^2) si separa estas dos variables. En las gráficas 17 y 18 se muestra la superficie de respuesta para la mezcla, la misma que resulta inversamente proporcional a la cantidad de CH.

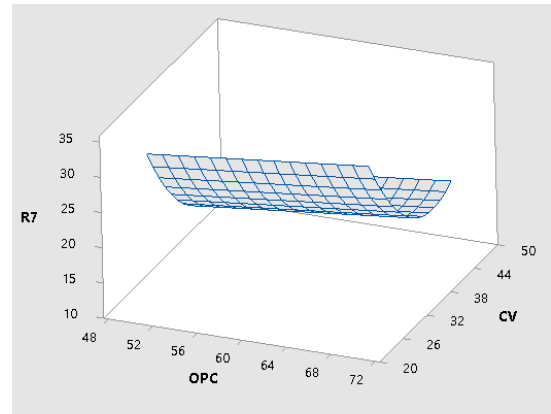
Tabla 16: Regresión de superficie de respuesta para resistencia a la compresión: R vs. OPC. CH. CV. función CV

EDAD (días)	MODELO MATEMÁTICO	R^2
1	$R_1 = -75 + 0,91 \text{ OPC} + 1,44 \text{ CV} - 0,0149 \text{ CV}^2$	0,9981
3	$R_3 = -368 + 3,02 \text{ OPC} + 10,22 \text{ CV} - 0,1136 \text{ CV}^2$	0,9989
7	$R_7 = 107,67 + 0,1626 \text{ OPC} - 4,887 \text{ CV} + 0,06004 \text{ CV}^2$	1
28	$R_{28} = -381 + 3,13 \text{ OPC} + 11,28 \text{ CV} - 0,1253 \text{ CV}^2$	0,9981

Los modelos encontrados se ajustan adecuadamente, con una incertidumbre máxima de un 0,11% y en un rango de $\pm 6\%$, a continuación, se puede observar las gráficas de superficie en donde se aprecia de mejor forma la correlación entre R, OPC, CH y CV.



Grafica 19: Superficie de respuesta R_3 vs. CV. OPC. Modelo matemático



Grafica 20: Superficie de respuesta R_7 vs. CV. OPC. Modelo matemático

Como se puede observar en las gráficas 19 y 20 el comportamiento dentro de la mezcla cambia y se observa el efecto puzolánico que permite que la resistencia a edades tardías continúe incrementándose.

Según lo discutido anteriormente se deduce que la relación óptima CH/CV que dará mejores características al cemento y por ende mejorará las resistencias al hormigón se encuentra por debajo del rango establecido, llegando a un óptimo y el mismo que es considerado como punto de quiebre para la relación CH/CV.

ETAPA 5

4.8 REFINAMIENTO DE LA FASE C_3S DEL NUEVO CONGLOMERANTE MEDIANTE EL USO DE FULLPROF.

La difracción de rayos X permite determinar la estructura cristalina y las diferentes fases polimórficas que contenga la muestra. En el cemento existen varias fases polimórficas, C_2S , C_3S , C_3A , C_4AF y fases menores; de la cual la más representativa es la fase C_3S . Existen otros compuestos o fases (no necesariamente del cemento) con difractogramas muy parecidos que pueden confundirse con dicha fase, es por ello que resulta de gran ayuda el análisis químico mediante fluorescencia de rayos X y para una correcta designación de la estructura cristalina es necesario el uso del método Rietveld y del software FullProf.

Después de utilizar el software se cuantificó la presencia de 39,79% de la fase C_3S . Los datos de rayos X para la fase C_3S fueron refinados en un sistema monoclinico

(grupo espacial C 1 m 1). En la Ilustración 29 se muestra el refinamiento de la muestra de cemento en donde se aprecia el difractograma experimental (Y_{obs}), el calculado (Y_{calc}), la diferencia entre estos ($Y_{obs} - Y_{calc}$) y finalmente las posiciones de Bragg (Bragg_pos). La posición de los picos principales para 2θ fueron: $29,41^\circ$; $32,61^\circ$; $34,17^\circ$; $41,27^\circ$; $51,74^\circ$; que corresponden a los planos (2 0 1) (2 0 4) (2 0 5) (2 0 8) (2 2 0) respectivamente.

Los parámetros de celda estimados son $a = 12,23$; $b = 7,07$, $c = 9,29$ y el ángulo entre los ejes corresponde a $\beta = 116,3^\circ$. El tamaño de cristal fue determinado a través del pico más intenso de los datos de rayos X, que para este caso se presenta en $2\theta = 32,61$, correspondiente al plano (2 0 4).

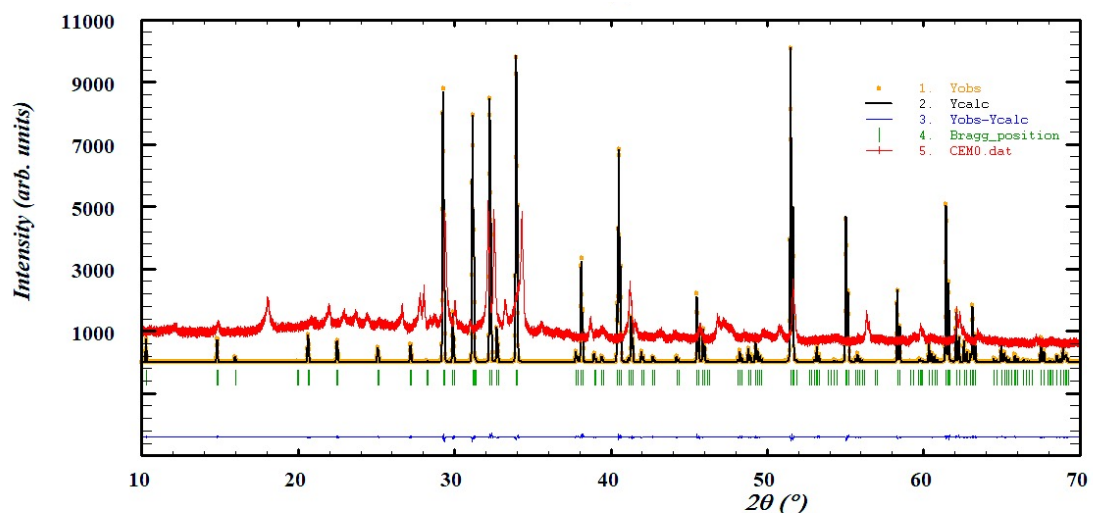


Ilustración 29: Refinamiento Rietveld de la fase C_3S , a partir de los datos de la difracción de rayos X. Fuente: Propia

El análisis mediante el método Rietveld resulta ser exacto, pero para el caso del cemento, al ser un material muy polifásico, se debe seguir desarrollando análisis que permitan una mejor cuantificación y caracterización de las diferentes fases que este presenta.



4 CONCLUSIONES

Como conclusiones de este proyecto de investigación podemos expresar las siguientes afirmaciones:

El uso de hidróxido de calcio como adición directa al cemento mixto resulta un camino viable, tanto económica como ambientalmente, ya que se comprobó que su adición permite reducir hasta un 18% el uso de clínker dentro del cemento mixto elaborado en la empresa y que su uso mejora las características físicas (resistencia a la compresión, tiempo de fraguado, expansión en autoclave, contenido de aire y densidad) del cemento puzolánico actual. De manera global, al establecer una relación fija de 50:50 de OPC/(CH/CV) se logró reducir el uso del clínker en menos del 50% dentro de la producción de cementos mixtos.

La caracterización de las materias primas permitió establecer la composición química y mineralógica adecuada para el nuevo conglomerante (tabla 11 y 12), dando una base para los requerimientos químicos de estos nuevos materiales.

Se comprobó que la mejor relación CH/CV fue la A1, ya que dio mejores resultados de resistencia, además de cumplir con todos los requisitos físico – químicos establecidos por la norma NTE INEN 152. La molienda conjunta del sistema permitió aumentar en 1 MPA los valores de la resistencia en comparación con resultados obtenidos para la molienda por separado, esto debido al mayor contacto entre partículas de CH y CV que permiten una mejor homogenización y una mejor reactividad entre las mismas.

El análisis cristalográfico mediante FULLPROF resultó muy útil para establecer los parámetros de celda de la fase C_3S y también permitió cuantificar de manera más exacta dicha fase, dando como resultado 37,79%. Por otra parte, la optimización del nuevo conglomerante mediante el uso de MINITAB permitió concluir que la relación óptima del sistema se encuentra por debajo del rango estudiado, teniendo un límite de aplicabilidad conocido como punto de quiebre.



Con el rango establecido de CH/CV se comprueba que la sustitución de Cemento Pórtland por puzolana y cal hidratada, permite reducir la expansión y consecuentemente el calor de hidratación, considerando que el contenido unitario de OPC no sea muy bajo (dato propio de la empresa), de tal manera que no se vea comprometida la durabilidad, trabajabilidad y resistencia a corto plazo.

Se confirma que cuando se sustituye parte del OPC por una adición mineral, cada uno de los componentes de la fórmula operan de manera diferente, en función de sus propias granulometrías, actividad física, hidráulica y puzolánica, o una combinación de las tres. Como por ejemplo la adición de cal hidratada durante el estado fresco del mortero proporcionó plasticidad, viscosidad y retención de agua, y durante el periodo de endurecimiento aportó a las resistencias mecánicas por reacción puzolánica y carbonatación. Mientras que la ceniza volante permite mejorar las propiedades reológicas del mortero fresco debido a la geometría esférica de sus partículas que actúan como “rodamientos circulares”.

Los ensayos complementarios de calidad realizados demuestran que el nuevo conglomerante OPC – CH – CV cumple con las características óptimas de un cemento mixto (características establecidas en la norma NTE INEN 152 y que fueron evaluadas en la presente investigación) y aunque la relación agua/cemento se ve aumentada se puede controlar a través de la finura del sistema.

El tiempo de fraguado se ve reducido en el nuevo conglomerante lo que resulta importante ya que sigue teniendo el tiempo necesario para su trabajabilidad, pero permite el desarrollo de resistencias a corto plazo.

Dentro del desarrollo de hormigones, con este nuevo conglomerante, bajo en adición de clínker, se proyecta a tener un comportamiento igual o mejor al Cemento Pórtland ordinario, mejorando la durabilidad, principalmente como hormigón autocompactante en ambientes expuestos a cloruros, debido a la obtención de excelente fluidez a un costo razonable a consecuencia del estado plástico ofrecido que permite el colocado, compactado y acabado del hormigón antes del inicio del ciclo de fraguado en donde se



dificulta los anteriores procesos. Además, debido a que los productos de hidratación se producen en un tiempo posterior, estos rellenan de forma mucho más eficiente los espacios capilares resultantes de la hidratación.

La presencia de CH en exceso en la mezcla puede inducir el riesgo de carbonatación, si la matriz no es suficientemente impermeable. Es por ello que se hace énfasis en la finura del sistema ya que, en una matriz con un alto porcentaje de finos y una alta densidad, se logra una alta impermeabilidad, que la protege de la carbonatación.



5 RECOMENDACIONES

Según lo observado en el desarrollo de la presente investigación se recomienda experimentar con relaciones CH/CV que se encuentren fuera del rango establecido en la presente, ya que como se mencionó, al disminuir la relación Hidróxido de Calcio – Ceniza Volante por debajo de la relación A1 las características de resistencia se ven favorecidas, pero se supone que esto se da hasta un punto establecido en donde las características del nuevo conglomerante ya no superan a la del anterior.

Para este tipo de estudios es necesario realizar un estudio complementario dirigido directamente a las características físico químicas del hormigón, de esta manera se evaluaría completamente el efecto de la nueva adición CH/CV al estar en contacto con agua, áridos (diferentes granulometrías) y metal (hormigón armado).

Es importante también considerar el estudio más a profundidad de la parte química de las nuevas adiciones y conglomerantes elaborados en la empresa, ya que de esta manera se puede valorar de una manera diferente las propiedades cementantes que ofrece dichas adiciones. Para esto se debe profundizar el análisis de la cristalografía mediante el método Rietveld, no solo de una fase, si no de todas las existentes dentro del sistema.

Finalmente, no se puede descartar la posibilidad de que la propia empresa produzca Hidróxido de Calcio, lo que disminuiría considerablemente el costo de producción del nuevo conglomerante.



6 BIBLIOGRAFIA

- 151, N. I. (2010). CEMENTO HIDRAULICO. DEFINICION DE TERMINOS. *INEN 151(3)*, 1. Quito, Ecuador.
- Aguilar, A. (2010). Cemento Portland. Fabricación, Propiedades y Empleo. Mexico DC, Mexico.
- Akram, M., Sharrock, G., & Mitra, R. (12 de April de 2018). Investigating mechanics of conglomeratic rocks: influence of clast size distribution, scale and properties of clast and interparticle cement. *Bulletin of Engineering Geology and the Environment*, 1-20.
- Altun, O. (6 de April de 2018). Energy and cement quality optimization of a cement grinding circuit. *Advanced Powder Technology*.
- Aranda, P. (Julio de 2014). Efecto de la adición de Hidroxido calcico sobre mezclas con alta sustitución de cemento por ceniza volante. *Tesis Doctoral*. Valencia, España.
- Aydin, E., & Arel, H. (21 de September de 2017). Characterization of high-volume fly-ash cement pastes for sustainable construction applications. *Construction and Building Materials*(157), 96-107.
- Batog, M., & Giergiczny, Z. (20 de April de 2017). Influence of mass concrete constituents on its properties. *Construction and Building Materials*(146), 221-230.
- Bautista, R. (19 de Julio de 2015). Diseño racional de mezclas de hormigón - metodo ICPA. 1 - 26. Cuenca, Azuay, Ecuador.
- Bensted, J., & Barnes, P. (2002). *Structure and Performance of Cements* (2 ed.). Canada: Taylor & Francis.
- C618, A. (2015). Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete.
- Caillahua, M., & Moura, F. (28 de September de 2017). Technical feasibility for use of FGD gypsum as an additive setting time retarder for Portland cement. *jmr&t*, 190-197.
- Calleja, J. (Septiembre de 1972). Imprtancia de la microscopía del clínker. *Materiales de construcción*, XXII(147), 21-30.



- Carranza, R. (Marzo de 2017). NUEVOS MATERIALES CONGLOMERANTES A PARTIR DE TIERRAS DE DIATOMEAS DE DISTINTO ORIGEN: REACTIVIDAD PUZOLÁNICA. (30-32). Valencia, España.
- Carrasco, L., & Vázquez, E. (9 de March de 2009). Reactions of fly ash with calcium aluminate cement and calcium sulphate. *Fuel*, 1533-1538.
- Castellanos, C., Bonavetti, V., & Irassar, E. (Enero de 2013). Cementos mezclas: Influencia del tamaño de las partículas de escoria. 4(2). Mexico.
- Colombo, A., Geikera, M., Justnesb, H., Lautend, A., & Weerdta, K. (20 de March de 2018). The effect of calcium lignosulfonate on ettringite formation in cement paste. *Cement and Concrete Research*(107), 188-205.
- Dopico, J., Martirena, F., Day, R., & Middendorf, B. (Diciembre de 2008). Desarrollo de hormigones con aglomerante cal-puzolana fina como material cementicio suplementario. *Scielo*, 23(3), 171-178.
- Espinoza, J. (2015). Desarrollar un modelo matemático de mezclas de materias primas en la línea de molienda de crudo caso: planta Guapán. Cuenca, Azuay, Ecuador.
- Garther, E., & Hirao, H. (15 de June de 2015). A review of alternative approaches to the reduction of CO2 emissions associated with the manufacture of the binder phase in concrete. *Cement and Concrete Research*(78), 126-142.
- Garther, E., & Sui, T. (10 de February de 2017). Alternative cement clinkers. *Cement and concrete Research*, 13.
- Ghiasvanda, E., & Ramezaniapour, A. M. (18 de February de 2014). Effect of grinding method and particle size distribution on the properties of Portland-pozzolan cement. *Construction and Building Materials*, 53, 547-554.
- Groves, G., & Richardson, I. (1994). MICROCRYSTALLINE CALCIUM HYDROXIDE IN POZZOLANIC CEMENT PASTES. *Elsevier*, 24(6), 1191-1196.
- Hefni, Y., Zaher, Y., & Wahab, M. (7 de April de 2018). Influence of activation of fly ash on the mechanical properties of concrete. *Construction and Building Materials*(172), 728-734.
- Hlavacek, P., Sulc, R., Smilauer, V., Roßler, C., & Snop, R. (15 de March de 2018). Ternary binder made of CFBC fly ash, conventional fly ash, and calcium



- hydroxide: Phase and strength evolution. *Cement and Concrete Composites*(90), 100-107.
- Huerta, C., Pulido, J., & Gomez, A. (17 de Marzo de 2006). Elaboration of the simple concrete of high performance (Utility of calcium hydroxide with pure of 90%). Mexico: .
- INEN 152. (2012). *Cemento Portland. Requisitos*(5), 1. Quito, Pichincha, Ecuador.
- INEN. (2010). Cemento hidraulico. Definición de terminos. *NTE INEN 151, 1*. Quito, Ecuador.
- Kim, K., & Lee, H. (May de 2013). Effects of High Volumes of Fly Ash, Blast Furnace Slag, and Bottom Ash on Flow Characteristics, Density, and Compressive Strength of High-Strength Mortar. *ASCE "Journal of Materials in Civil Engineering"*, 25(5).
- Kosmatka, S., Kerkhoff, W., Panarese, W., & Tanesi, J. (2004). Ceniza Volante, Escoria, Humo de Sílice y Puzolanas Naturales. *Diseño y control de mezclas* , 77-94.
- Lam, L., & Wong, Y. (May de 2000). "Degree of hydration and gel/space ratio of high-volume fly ash/cement systems", *Cement and Concrete Research. Elsevier*, 30(5), 747-756.
- Lazaro, A., Yu, L., & Brouwers, H. (2016). Nanotechnologies for sustainable construction. *Sustainability of Construction Materials* , 55-78.
- Li, Y., Lin, H., & Wang, Z. (17 de July de 2017). Quantitative analysis of fly ash in hardened cement paste. *Construction and Building Materials*(153), 139-145.
- Liu, C., Huang, R., & Zhang, Y. (26 de February de 2018). Modelling of irregular-shaped cement particles and microstructural development of Portland cement. *Construction and Building Materials*(168), 362-378.
- Liu, H., Zhao, P., & Wang, S. (10 de February de 2018). Rietveld Quantitative Analysis of Amorphous Phase in Slag by Internal Standard Method. *Measuring Technology and Mechatronics Automation (ICMTMA), 2018 10th International Conference on*.
- Maddalena, R., Roberts, J., & Hamilton, A. (19 de February de 2018). Can Portland cement be replaced by low-carbon alternative materials? A study on the thermal properties and carbon emissions of innovative cements. *Journal of Cleaner Production*, 933-942.



- Martirena, J. (2004). Una alternativa ambientalmente compatible para disminuir el consumo de aglomerantes de clinker de cemento Portland: el alomerante cal - puzolana como adición mineral activa.
- Mira, P., Papadakis, V., & Tsimas, S. (May de 2002). Effect of lime putty addition on structural and durability properties of concrete. *Elsevier*, 32(5), 683-689.
- Mohammed, S. (27 de February de 2017). Processing, effect and reactivity assessment of artificial pozzolans obtained from clays and clay wastes: A review. *Construction and Building Materials*(140), 10-19.
- Mohammed, S., & Safiullah, O. (3 de January de 2018). Optimization of the SO₃ content of an Algerian Portland cement: Study on the effect of various amounts of gypsum on cement properties. *Construction and Building Materials*(164), 362-370.
- Molina, B. (2008). La influencia de las cenizas volantes como sustituto parcial del cemento Pórtland en la durabilidad del hormigón.
- Moragues, A. (2008). Procesos de hidrtación del cemento portland Microestructura del hormigón. Madrid, España.
- Mtarfia, N., Raisa, Z., Taleba, M., & Kada, K. (2017). Effect of fly ash and grading agent on the properties of mortar using response surface methodology. *Journal of Building Engineering*(9), 109-116.
- Neville, A. (2012). Properties of Concrete.
- Niu, Q., & Feng, N. (April de 2002). Effect of superfine slag powder on cement properties. *Elsevier "Cement and Concrete Research"*, 32(4), 615-621.
- Nochaiya, T., Wongkeo, W., & Pimraksa, K. (September de 2009). Microstructural, physical, and thermal analyses of Portland cement–fly ash–calcium hydroxide blended . *Springer*, 100(1), 101-108.
- Ponloa, W., & Sajjavanich, S. (2018). Effects of calcium leaching from high volume fly ash cement paste and mortar. *ScienceDirect*(5), 9453–9460.
- Poom, C. (March de 2000). A study on high strength concrete prepared with large volumes of low calcium fly ash. *Elsevier*, 30(3), 447-455.
- Restrepo, J., & Tobón, J. (13 de Mayo de 2006). Effects of the addition of metakaolin in portland cement. Medellin, Colombia.
- Rivera, G. (2010). Materiales Conglomerantes. *Concreto Simple*, 13-29.



- Sánchez, D. (2001). *Tecnología del concreto y del Mortero* (5ª edición ed.). Santafé, Bogota, Colombia: Bhandar Editores.
- Sánchez, M., & Frías, M. (2013). Natural pozzolans in eco-efficient concrete. *Eco-Efficient Concrete*(1991), 83-104.
- Sahmaran, M., & Yaman, I. (February de 2009). Transport and mechanical properties of self consolidating concrete with high volume fly ash. *Elsevier "Cement and Concrete Composites"*, 31(2), 99-106.
- Sánchez, P. (2016). Estudio sobre la durabilidad de los nuevos tipos de cemento para la evaluación del comportamiento de morteros y hormigones frente a la agresión química de los sulfatos y del agua de mar.
- Sanjuán, M., & Chinchón, S. (2012). *Introducción a la fabricación y Normalización del Cemento Portland*. (U. d. Alicante, Ed.) San Vicente, Alicante, España: UNE.
- Santillán, L., Villagrán, Y., & Alderete, N. (2016). Cuantificación mineralógica de cementos mediante analisis Rietveld de DRX. analisis cruzado de difractogramas experimentales y programas de refinamiento. 529-536.
- Sanz, M., Sanchez, A., & Jiménez, A. (2006). Nuevos materiales cementantes basados en cenizas volantes: influencia de los aditivos en las propiedades reológicas. CSIC-CSIC Press.
- Sorrentino, F. (22 de March de 2011). Chemistry and engineering of the production process: State of the art. *Cement and Concrete Research*, 41, 616-623.
- Tostia, L., Zomeremb, A., Pels, J., & Comansa, R. (2018). Technical and environmental performance of lower carbon footprint cement mortars containing biomass fly ash as a secondary cementitious material. *Resources, Conservation & Recycling*(134), 25-33.
- Veronelli, D. (Marzo de 1972). El ensayo de expansión en autoclave como método de determinación de lo estabilidad del cemento portland. *Materiales de construccion*, 22(145), 9 - 21.
- Villaquirán-Caicedo, M., Mejía, R., & Sulekar, S. (2015). Thermal properties of novel binary geopolymers based on metakaolin and alternative silica sources. *Applied Clay Science*, 118, 276-282.



- Wang, P., Trettin, R., & Rudert, V. (2005). Effect of fineness and particle size distribution of granulated blastfurnace slag on the hydraulic reactivity in cement systems. *Elsevier*, 17(4), 161-166.
- Xu, G., & Shi, X. (2018). Characteristics and applications of fly ash as a sustainable construction material: A state-of-the-art review. *Resources, Conservation & Recycling*(136), 95-109.
- Yanga, T., Zhua, H., & Zhang, Z. (2018). Effect of fly ash microsphere on the rheology and microstructure of alkali- activated fly ash/slag pastes. *Cement and Concrete Research*(109), 198-207.
- Yu, S., Ni, C., Tang, M., & Shen, X. (17 de April de 2018). Relationship between water permeability and pore structure of Portland cement paste blended with fly ash. *Construction and Building Materials*(175), 458-466.
- Zaldívar, O., & Lozano-Díez, R. (5 de October de 2017). Effects of the addition of inertized MSW fly ash on calcium aluminate cement mortars. *Construction and Building Materials*(157), 1016-116.
- Zornoza, E. (5 de Junio de 2008). El papel del catalizador usado de craqueo catalítico (fcc) como material puzolánico en el proceso de corrosión de armaduras de hormigón. Valencia, España: Universidad de Valencia.